

L'ibuprophène, un acide carboxylique de formule brute  $C_3H_{18}O_2$ , est un médicament anti-inflammatoire et calme la douleur (analgesique) et baisse la température. L'ibuprofène est vendu dans les pharmacies sous forme de poudre soluble dans l'eau dans des sachets comportant l'indication 200 mg.

On représente l'ibuprofène par la formule  $RCOOH$  et sa base conjuguée par  $RCOO^-$ .

On donne la masse molaire de l'ibuprofène :  $M(RCOOH) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les mesures sont prises à  $25^\circ\text{C}$ .

### 1- Première partie : détermination de la constante d'équilibre de la réaction de l'acide ibuprofène avec l'eau

On dissout le contenu d'un sachet d'ibuprofène et qui contient 200 mg d'acide dans l'eau, et on obtient une solution ( $S_0$ ) de concentration  $C_0$  et de volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$ .

1-1- Calculer  $C_0$ . (0,75 pt)

1-2- La mesure du pH de la solution ( $S_0$ ) donne la valeur  $\text{pH} = 3,17$ .

1-2-1- Vérifier en utilisant le tableau d'avancement que la réaction de l'ibuprofène avec l'eau est limitée. (1,25 pt)

1-2-2- Écrire l'expression du quotient  $Q_r$  de cette transformation. (0,5 pt)

2-2-3- Montrer que l'expression du quotient de la réaction à l'équilibre peut s'écrire sous la forme :  $Q_{r,eq} = \frac{x_{max} \cdot \tau^2}{V_0 \cdot (1 - \tau)}$  avec  $\tau$  le taux d'avancement final de la réaction,  $x_{max}$  l'avancement maximal exprimé en mol. (1 pt)

1-2-4- En déduire la constante d'équilibre associée à la réaction étudiée. (0,75 pt)

### 2- Première partie : vérification de l'indication mentionnée sur le sachet d'ibuprofène

Pour vérifier l'indication mentionnée sur le sachet d'ibuprofène, on prend un volume  $V_B = 60 \text{ mL}$  de la solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{aq} + \text{HO}^-_{aq}$ ) de concentration  $C_B = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et on y dissout un sachet d'ibuprofène, et on obtient une solution (S). (On considère que le volume de la solution (S) est  $V_B$ ).

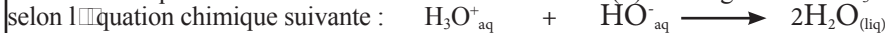
2-1- Écrire l'équation modélisant la réaction entre l'acide  $RCOOH$  et la solution ( $S_B$ ) supposée totale. (0,75 pt)

2-2- Montrer que la quantité de matière  $n_i(\text{HO}^-)$  initialement présente dans la solution ( $S_B$ ) est supérieure à la quantité de matière  $n_i(RCOOH)$  de l'acide  $RCOOH$  dissout (On considère que l'indication mentionnée sur le sachet est vraie). (0,5 pt)

2-3- Pour doser les ions  $\text{HO}^-$  restant dans la solution (S), on prélève le volume  $V = 20 \text{ mL}$  de cette solution et on lui ajoute une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équivalence est atteinte lorsque le volume versé de la solution ( $S_A$ ) est  $V_{AE} = 27,7 \text{ mL}$ .

On considère que seuls les ions  $\text{HO}^-$  restant de la solution (S) ont réagi avec les  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la solution ( $S_A$ ) pendant le dosage, selon l'équation chimique suivante :



2-3-1- Déterminer la quantité de matière des ions  $\text{HO}^-$  qui ont réagi avec l'acide  $RCOOH$  présents dans le sachet. (0,75 pt)

2-3-2- Calculer la masse  $m$  d'ibuprophène présent dans le sachet. Que peut-on conclure ? (0,5 pt)

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui est caractérisé par son degré d'acidité ( $X^\circ$ ), et représente la masse  $X$  en gramme (g) contenue dans 100 g de vinaigre.

### Données :

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

- Masse volumique du vinaigre  $1 \text{ g/mL}$ .

- Masse molaire de l'acide éthanique  $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$   $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,49.10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

- Conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

Rappel

La conductivité  $\sigma$  d'une solution en fonction des concentrations effectives  $X_i$  des ions et les conductivités molaires ionique  $\lambda_i$  s'écrit

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

### 1- Première partie : étude de la dissolution de l'acide éthanique dans l'eau

On a deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) d'acide éthanique :

- La solution ( $S_1$ ) a une concentration  $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une conductivité  $\sigma_1 = 3,5.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

- La solution ( $S_2$ ) a une concentration  $C_2 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et une conductivité  $\sigma_2 = 1,1.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

On considère que la réaction de l'acide éthanique avec l'eau est limitée.

1-1- Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de l'acide éthanique dans l'eau. (0,75 pt)

1-2- Déterminer l'expression de la concentration effective des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'équilibre en fonction de  $\sigma$ ,  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ . (0,75 pt)

1-3- Calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$  dans chacune des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ). (0,5 pt)

1-4- Déterminer les valeurs du taux d'avancement final  $\tau_1$  et  $\tau_2$  de la réaction de l'acide éthanique avec l'eau dans chaque solution, et en déduire l'effet de la concentration initiale sur le taux d'avancement final. (1 pt)

1-5- Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanique avec l'eau dans chacune des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ). Que peut-on conclure ? (1 pt)

### 2- Deuxième partie : vérification du degré d'acidité du vinaigre commercial

On prélève un volume  $V_0 = 1 \text{ mL}$  d'un vinaigre son degré d'acidité est ( $7^\circ$ ) et sa concentration, et on lui ajoute de l'eau distillée pour préparer une solution aqueuse (S) et sa concentration  $C_S$  et son volume  $V_S = 100 \text{ mL}$ .

On dose le volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de la solution à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{aq} + \text{HO}^-_{aq}$ ) de concentration  $C_B = 1,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient l'équivalence lorsque le volume versée est  $V_{BE} = 15,7 \text{ mL}$ .

2-1 Écrire l'équation modélisant la réaction acido-basique. (0,75 pt)

2-2- Calculer  $C_S$ . (0,75 pt)

2-3- Calculer le degré d'acidité du vinaigre étudié et en déduire si le résultat est en accord avec l'inscription portée par le vinaigre. (1,5 pt)

موضوع الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا 2009-الدورة العادية –  
 مادة: الفيزياء والكيمياء، الشعب(ة) أو المسلك: شعبة العلوم التجريبية مسلك العلوم الفيزيائية

L'acide butanoïque de formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  est caractérisé par une odeur spéciale ; sa réaction avec le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  conduit à un composé organique E de bonne odeur et succulent utilisé dans l'industrie alimentaire et cosmétique .

Cet exercice vise à étudier la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau et avec le méthanol .

**Données :**

- Toutes les mesures sont prises à  $25^\circ\text{C}$  .
- On HA l'acide utilisé et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  .
- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$  .

**1- Étude de la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau**

On prépare une solution aqueuse d'acide butanoïque ( $\text{S}_A$ ) de concentration  $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_A$  . On mesure pH de la solution ( $\text{S}_A$ ) et on obtient  $\text{pH} = 3,41$  .

1-1- Recopier le tableau d'avancement de la transformation chimique et compléter le . (0,75 pt)

équation de la réaction	$\text{AH}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$				
état du système	avancement x	quantités de matière en (mol)			
état initial	x = 0	$n_i(\text{AH})$	en excès	.....	.....
état d'équilibre	x = $x_{\text{eq}}$	.....	.....	.....	.....

1-2- Donner l'expression de l'avancement de la réaction  $x_{\text{eq}}$  à l'équilibre en fonction de  $V_A$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (concentration des ions oxonium à l'équilibre) . (0,75 pt)

1-3- Déterminer l'expression du taux d'avancement final à l'équilibre  $\tau$  en fonction de pH et  $C_A$  et calculer sa valeur . Que peut-on constater ? (0,75 pt)

1-4- Écrire l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple ( $\text{AH}/\text{A}^-$ ) en fonction de  $\tau$  et  $C_A$  , et en déduire la valeur de  $\text{pK}_A$  . (0,75 pt)

**2- Étude de la réaction de l'acide butanoïque avec le méthanol**

La réaction entre l'acide butanoïque avec le méthanol produit un composé organique E et l'eau . On modélise cette réaction par



2-1- Citer le nom du groupe auquel appartient le composé E , et donner son nom . (0,5 pt)

2-2- On verse dans un ballon qui plongé dans de l'eau glacée ,  $n_1 = 0,1$  mol d'acide butanoïque et  $n_2 = 0,1$  mol de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée et quelques gouttes de phénolphthaleine , et on obtient un mélange de volume  $V = 100 \text{ mL}$  .

Donner l'intérêt de l'utilisation de l'eau glacée et le rôle que joue l'acide sulfurique dans cette réaction . (0,5 pt)

3-2- Pour suivre l'évolution de cette réaction , on verse dans 10 tubes le même volume du mélange et on ferme bien les tubes , et le met dans un bain marie de température constante ( $100^\circ\text{C}$ ) et on déclenche le chronomètre à l'instant  $t = 0$  .

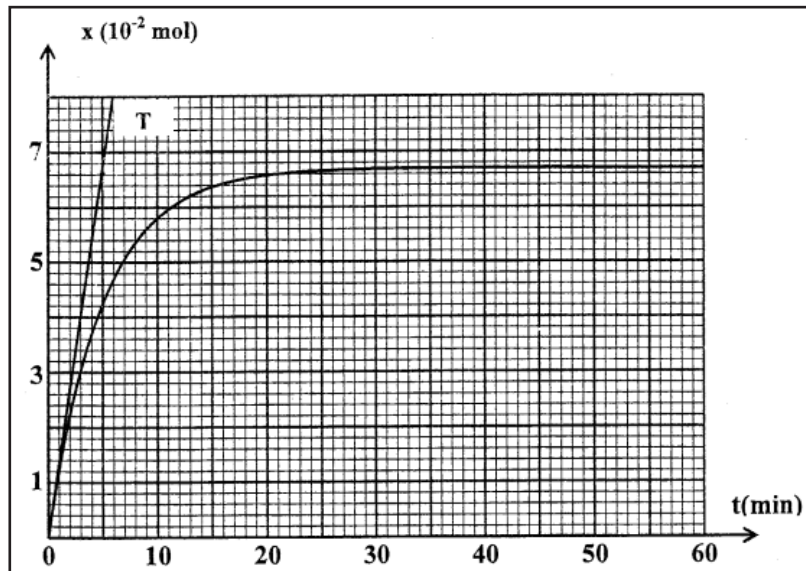
Pour déterminer l'avancement de la réaction en fonction du temps , on sort les tubes du bain marie l'un après l'autre et on les met dans de l'eau glacée , et on dose l'acide restant dans chaque tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$ ) de concentration  $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  .

L'équation modélisant la réaction du dosage s'écrit sous la forme suivante :  $\text{AH}_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}} \longrightarrow \text{A}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

Montrer que l'avancement x de la réaction de l'estérification peut s'écrire sous la forme :  $x(\text{mol}) = 0,1 - (10.C.V_{\text{BE}})$  ; avec  $V_{\text{BE}}$  le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence dans chaque tube . (1 pt)

4-2- Les résultats de l'étude expérimentale ont permis de tracer le graphe représentant les variations de l'avancement x de la réaction d'estérification en fonction du temps .

La droite T est la tangente à la courbe à  $t = 0$  .



En vous basant sur le graphe déterminer :

2-4-1- Déterminer la vitesse volumique de la réaction aux instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 50 \text{ min}$  . (0,75 pt)

2-4-2- Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  . (0,5 pt)

2-4-3- Le quotient de la réaction à l'équilibre  $Q_{r,\text{eq}}$  . (0,75 pt)

Le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) est un gaz fondamental qui entre dans la synthèse de beaucoup de composés chimiques dont l'eau de Javel. L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorimétrique ( $D^{\circ}\text{Chl}$ ) qui représente le volume de dichlore en litre présent dans 1 L d'eau de Javel. Ce volume est défini dans les conditions normales de pression et de température où le volume molaire est  $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Cet exercice vise à étudier :

- la préparation du dichlore par électrolyse
- déterminer le degré chlorimétrique ( $D^{\circ}\text{Chl}$ ) de l'eau de Javel préparée
- les propriétés acido-basique de l'eau de Javel

#### Données :

- Masse molaire du chlorure de sodium  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- On exprime le degré chlorimétrique de l'eau de Javel par la relation :  $(D^{\circ}\text{Chl}) = [\text{ClO}^-]_0 \cdot V_m$ , avec  $[\text{ClO}^-]_0$  la concentration initiale de l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) dans la solution de l'eau de Javel étudiée.
- A  $25^{\circ}\text{C}$ , le produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .
- La constante d'équilibre associée à la réaction de  $\text{ClO}^-$  avec l'eau :  $K = 3,16 \cdot 10^{-7}$ .

#### 1- Étude de la préparation du gaz dichlore

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$ ) pendant la durée  $\Delta t = 30 \text{ min}$  à l'aide d'un courant électrique continu d'intensité  $I = 57,9 \text{ A}$ .

L'expérience montre le dégagement de :

- le gaz dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) près de l'un des électrodes.
- le gaz dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et formation des ions hydroxyde ( $\text{HO}^-$ ) près de l'autre électrode.

On modélise cet électrolyse par l'équation chimique bilan suivante :  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} + 2\text{Cl}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$  (1)

1-1- Déterminer les deux couples oxydant/réducteur qui ont participé à cette réaction. (0,5 pt)

1-2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu près de la cathode. (0,5 pt)

1-3- Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui a lieu près de l'anode. (0,5 pt)

1-4- Déterminer l'expression de la quantité de matière  $n$  du corps formé près de l'anode en fonction de  $I$ ,  $\Delta t$  et  $F$ . Calculer  $n$ . (0,75 pt)

#### 2- Détermination du degré chlorimétrique ( $D^{\circ}\text{Chl}$ ) de l'eau de Javel

On prépare une solution ( $S_0$ ) de l'eau de Javel de concentration  $C_0$  suite à la réaction entre le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) et les ions hydroxyde ( $\text{HO}^-$ ) selon une transformation chimique supposée totale et rapide modélisée par l'équation suivante :



On ajoute un volume de la solution ( $S_0$ ) de l'eau distillée pour préparer une solution ( $S$ ) de concentration  $C = \frac{C_0}{10}$ .

On prélève le volume  $V = 10 \text{ mL}$  de la solution ( $S$ ), et on lui ajoute en excès une quantité de la solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{\text{aq}} + \text{I}^-_{\text{aq}}$ ) acidifiée, et quelques gouttes d'une solution d'amidon.

Les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  oxydent en milieu acide les ions iodure  $\text{I}^-$  selon l'équation suivante :



On dose le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{\text{aq}}$ ) de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . À l'équivalence le volume de thiosulfate de sodium versé est  $V_E = 10,8 \text{ mL}$ .

On modélise le dosage par l'équation :  $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{\text{aq}} \longrightarrow 2\text{I}^-_{\text{aq}} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{\text{aq}}$  (4)

2-1- En se basant sur le tableau d'avancement du dosage, déterminer la quantité de matière  $n_1(\text{I}_2)$  du diiode présent dans le mélange. (1 pt)

2-2- Sachant que  $n_1(\text{I}_2)$  représente la quantité de matière de diiode formé par la réaction (3), en déduire la quantité de matière  $n(\text{ClO}^-)$  de l'ion hypochlorite présent dans le volume  $V$ . (0,5 pt)

2-3- Déterminer la concentration  $C$  et en déduire la concentration  $C_0$ . (0,75 pt)

2-4- Déterminer le degré chlorimétrique ( $D^{\circ}\text{Chl}$ ) de la solution ( $S_0$ ). (0,75 pt)

#### 3- Les propriétés acido-basique de l'eau de Javel

L'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) est l'élément actif de l'eau de Javel. Cet ion est la base conjuguée de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  qui réagit avec l'eau.

3-1- Écrire l'équation de la réaction de cette base avec l'eau sachant qu'elle est limitée. (0,5 pt)

3-2- Déterminer la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  sachant que la constante d'équilibre associée à la réaction entre  $\text{ClO}^-$  et l'eau est  $K = 3,16 \cdot 10^{-7}$ . (1 pt)

L'hydrolyse des esters en milieu basique est utilisée pour préparer des alcools à partir de produits naturels, elle a aussi des applications en médecine et en industrie.

Cet exercice a pour but le suivi conductimétrique de l'évolution de la réaction du méthanoate de méthyle avec la solution d'hydroxyde de sodium et l'intensité d'une pile combustible en utilisant le méthanol produit.

### Partie 1 : Étude de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique

#### Données :

- Toutes les mesures ont été prises à 25 °C.

- On exprime la conductance  $G$  à l'instant  $t$  par la relation :  $G = K \cdot \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ , avec  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$  et  $[X_i]$  sa concentration dans la solution et  $K$  la constante de la cellule conductimétrique, sa valeur  $K = 0,01 \text{ m}$ .

- Le tableau suivant donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions présents dans le milieu réactionnel :

ion	$\text{Na}^+_{\text{aq}}$	$\text{HO}^-_{\text{aq}}$	$\text{HCO}_2^-_{\text{aq}}$
$\lambda \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$5,01.10^{-3}$	$19,9.10^{-3}$	$5,46.10^{-3}$

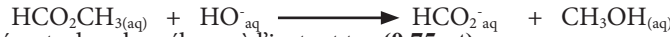
- On néglige la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$  devant les concentrations des ions présents dans le milieu réactionnel.

On verse dans un bêcher un volume  $V = 2.10^{-4} \text{ m}^3$  d'une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$ ) de concentration  $C_B = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ , et on lui ajoute à l'instant  $t_0$  pris comme origine des dates, la quantité de matière  $n_E$  de méthanoate d'éthyle égale à la quantité de matière  $n_B$  d'hydroxyde de sodium dans la solution  $S_B$  à l'origine des dates.

(On suppose que le volume du mélange reste constant  $V = 2.10^{-4} \text{ m}^3$ )

L'étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentant les variations de la conductance  $G$  en fonction du temps (figure 1).

On modélise la transformation étudiée par l'équation chimique suivante :



1-1- Donner le bilan des ions présents dans le mélange à l'instant  $t$ . (0,75 pt)

1-2- Dresser le tableau d'avancement de cette transformation chimique.

(On représente par  $x$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ ) (1 pt)

1-3- Montrer que la conductance  $G$  dans le milieu réactionnel vérifie la relation :

$$G = -0,72x + 2,5.10^{-3} \text{ (S)} \quad (1 \text{ pt})$$

1-4- Interpréter la diminution de la conductance pendant la réaction. (0,5 pt)

1-5- Trouver le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . (0,5 pt)

### Partie 2 : Étude d'une pile combustible

#### Données :

- Constante de Faraday :  $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

- La masse volumique du méthanol liquide :  $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ .

- La masse molaire du méthanol :  $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Les deux couples (ox/red) qui interviennent dans cette transformation sont :

( $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ) et ( $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ).

Pendant le fonctionnement de la pile, il se produit près de l'une des électrodes une transformation modélisée par l'équation chimique suivante :



2-1- Déterminer les coefficients  $a$  et  $b$ . (0,5 pt)

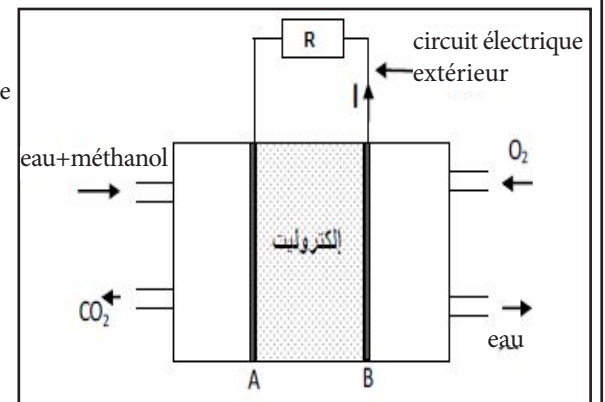
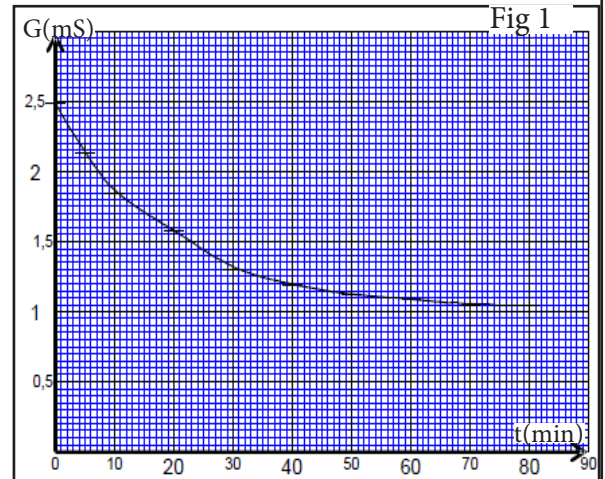
2-2- Indiquer parmi les électrodes A et B (figure 2) l'électrode près de laquelle se produit cette réaction. Justifier votre réponse. (0,5 pt)

2-3- Écrire l'équation modélisant la transformation qui se produit près de l'autre électrode, et donner les noms des électrodes A et B. (0,75 pt)

2-4- La pile fournit au circuit extérieur un courant électrique d'intensité

$I = 45 \text{ mA}$  pendant une durée  $\Delta t = 1 \text{ h}30 \text{ min}$  de fonctionnement.

Trouver le volume  $V$  de méthanol consommé pendant  $\Delta t$ . (1 pt)



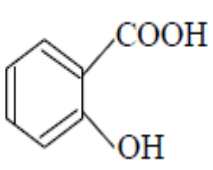
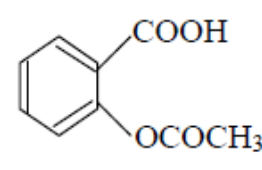
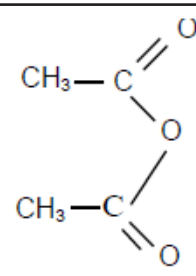
L'aspirine ou acide acétylsalicylique est parmi les médicaments les plus utilisés dans le monde ; il est un calmant des douleurs et un anti fièvre ...

On propose à travers cet exercice , l'étude de la synthèse de l'aspirine et sa réaction avec l'eau .

### Données :

- Toutes les mesures ont été prises à 25°C .

- Le tableau suivant donne les valeurs des corps ayant réagi et des produits et quelques valeurs qui les caractérisent :

nom	acide salicylique	acide acétylsalicylique	acide éthanique	anhydride éthanique
formule brute	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
formule semi-développée			CH <sub>3</sub> COOH	
masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	138	180	60	102
masse volumique (g.ml <sup>-1</sup> )				1,08

- On représente l'acide acétylsalicylique par le symbole AH et sa base conjuguée par A<sup>-</sup> .

- La constante d'acidité du couple (AH/A<sup>-</sup>) : pK<sub>A</sub> = 3,5 .

- La constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanique et l'acide salicylique : K = 7.10<sup>-3</sup> .

### 1- Synthèse de l'aspirine :

Pour réaliser la synthèse de l'aspirine ou acide acétylsalicylique AH , deux groupes d'élèves ont réalisé deux expériences différentes :

1-1- Première expérience :

La synthèse de l'aspirine AH a été réalisée par la réaction de l'acide éthanique avec le groupe caractéristique OH de l'acide salicylique qu'on représente par le symbole ROH .

Le premier groupe a réalisé le chauffage à reflux d'un mélange de volume V constant , constitué de la quantité de matière

n<sub>1</sub> = 0,2 mol d'acide éthanique et la quantité de matière n<sub>2</sub> = 0,2 mol d'acide salicylique , en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré .

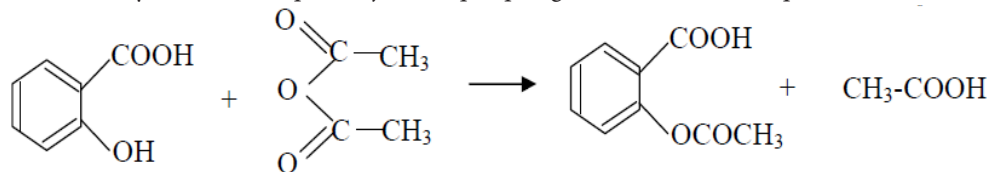
1-1-1- En employant les formules semi-développées , écrire l'équation chimique modélisant cette réaction , et donner son nom . **(0,5 pt)**

1-1-2- En vous basant sur le tableau d'avancement , établir la relation :  $K = \left( \frac{x_{eq}}{0,2 - x_{eq}} \right)^2$  ; avec x<sub>eq</sub> l'avancement à l'équilibre . **(1 pt)**

1-1-3- Déterminer le rendement r<sub>1</sub> de cette réaction . **(1 pt)**

1-2- Deuxième expérience :

Pour préparer la masse m(AH) = 15,3 g d'aspirine , le deuxième groupe a réalisé un mélange constitué de m<sub>1</sub> = 13,8 g d'acide salicylique et le volume v = 19 mL d'anhydride éthanique en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré , et la réaction suivante a lieu :



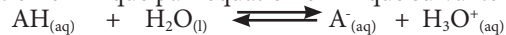
Déterminer le rendement r<sub>2</sub> de cette réaction en vous basant sur le tableau d'avancement . **(0,75 pt)**

1-3- Déterminer l'expérience la plus adéquate à la synthèse commerciale de l'aspirine , justifier votre réponse . **(0,5 pt)**

### 2- Etude de la réaction de l'aspirine et l'eau :

On dissout la masse m' d'aspirine AH dans l'eau pure pour préparer une solution aqueuse (S) de concentration C et de volume V = 443 mL de pH = 2,9 .

On modélise la transformation chimique par l'équation chimique suivante :



2-1- Montrer que l'expression du taux d'avancement final τ est :  $\tau = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$  . **(1,5 pt)**

2-2- En déduire la concentration C et calculer la masse m' . **(1 pt)**

2-3- Déterminer l'espèce prédominante du couple (AH/A<sup>-</sup>) dans l'estomac d'une personne qui a pris un comprimé d'aspirine n sachant que la valeur du pH d'un échantillon du suc gastrique est pH = 2 . **(0,75 pt)**

**Partie I : suivi d'une transformation chimique par préssiométrie**

Le gaz dihydrogène est considéré comme l'un des combustibles possédant une grande énergie non polluante . Il peut être préparé au laboratoire par réaction des acides avec quelques métaux .  
Cette partie de l'exercice a pour objectif le suivi de l'évolution de la réaction de l'acide sulfurique avec le zinc

**Données :**

- On considère que tous les gaz sont parfaits .
  - Toutes les mesures ont été prises à 25°C .
  - On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits :  $P.V = n.R.T$
  - La masse molaire atomique du zinc :  $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  .
- On modélise la réaction du zinc métallique  $Zn_{(s)}$  avec l'acide sulfurique  $2H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  par l'équation chimique suivante:
- $$Zn_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

Pour étudier la cinétique de cette réaction , on introduit dans un ballon de volume constant  $V = 1 \text{ L}$  , la masse  $m = 0,6 \text{ g}$  de zinc en poudre  $Zn_{(s)}$  et on y verse à l'instant  $t_0 = 0$  le volume  $V_A = 75 \text{ mL}$  une solution aqueuse d'acide sulfurique où la concentration en ions oxonium est  $[H_3O^+] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  . On mesure à chaque instant  $t$  la pression  $P$  à l'intérieur du ballon à l'aide d'un capteur de pression .

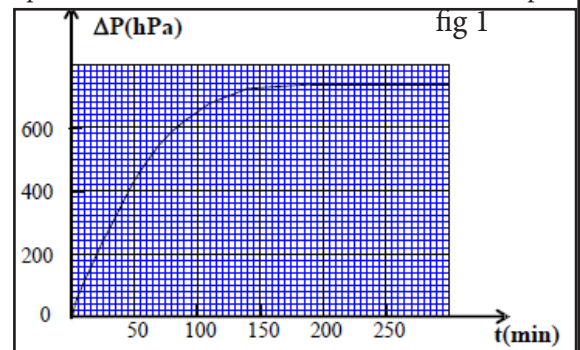
1- Soit  $n_i(H_3O^+)$  la quantité de matière initiale des ions oxonium et  $n_i(Zn)$  la quantité de matière initiale de zinc .  
Recopier le tableau d'avancement suivant et compléter-le . **(0,5 pt)**

équation de la réaction		$Zn_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$			
état du système	avancement (mol)	quantités de matière (mol)			
état initial	0				en excès
pendant la transformation	x				en excès
à l'équilibre	$x_{\text{éq}}$				en excès

- 2- Calculer  $n_i(H_3O^+)$  et  $n_i(Zn)$  . **(1 pt)**
- 3- Déterminer le réactif limitant et en déduire l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction . **(0,5 pt)**
- 4- En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits , et en se basant sur le tableau d'avancement précédent , trouver l'expression de l'avancement  $x$  de la réaction à l'instant  $t$  en fonction de  $R$  ,  $T$  ,  $V$  et  $\Delta P$  , avec  $\Delta P = P - P_0$  et  $P_0$  la pression initiale mesurée à l'instant  $t_0 = 0$  et  $P$  la pression mesurée à l'instant  $t$  . **(1 pt)**
- 5- Soit  $\Delta P_{\text{max}} = P_{\text{max}} - P_0$  la variation maximale de la pression et  $x_{\text{max}}$  l'avancement maximal de la réaction , établir la relation :

$$x(t) = x_{\text{max}} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{max}}} \quad \text{(0,5 pt)}$$

6- L'étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentée sur la figure 1 qui représente les variations de  $\Delta P$  en fonction du temps . Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  . **(1 pt)**



**Partie II : étude quantitative d'une électrolyse**

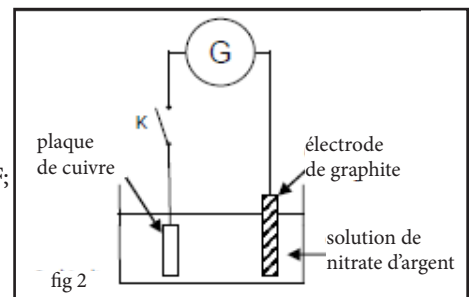
Parmi les applications industrielles de l'électrolyse , la couverture de quelques métaux par de fines couches d'un autre métal pour leur protection et la brillance de leur aspect .  
Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude de l'argenture par électrolyse d'une pièce de cuivre .

**Données :**

- Les couples intervenant :  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  et  $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$  .
  - $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  .
  - La masse molaire atomique de l'argent :  $M(Ag) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$  .
- On plonge totalement une plaque de cuivre  $Cu$  dans une solution aqueuse (S) de nitrate d'argent  $Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$  de concentration  $C$  et de volume  $V = 0,5 \text{ L}$  , et relie la plaque à l'aide d'un fil conducteur à un des pôles d'un générateur  $G$  , et on relie son deuxième pôle à une électrode de graphite comme c'est indiqué sur la figure 2 .

Lorsqu'on ferme l'interrupteur  $K$  , le générateur  $G$  fournit au circuit pendant la durée  $\Delta t = 45 \text{ min}$  un courant d'intensité  $I = 0,5 \text{ A}$  et il y a dégagement du gaz dioxygène au niveau de l'électrode de graphite et dépôt d'argent de façon uniforme au niveau de l'autre électrode .

- 1- Écrire la demi- équation chimique modélisant la transformation ayant lieu au niveau de chaque électrode . **(1 pt)**
  - 2- trouver l'expression de la masse  $m(Ag)$  de l'argent formé en fonction de :  $I$  ,  $\Delta t$  ,  $M(Ag)$  et  $F$ ; et calculer sa valeur .
  - 3- On possède deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de nitrate d'argent de concentrations respectives  $C_1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de même volume  $V = 0,5 \text{ L}$  . **(1 pt)**
- Déterminer parmi les deux solutions , celle qui permet d'avoir la masse  $m(Ag)$  . **(0,5 pt)**



**Partie I : étude de la solution d'acide méthanoïque**

L'acide méthanoïque est considéré comme l'un des moyens les plus efficaces pour combattre quelques qui attaquent les abeilles qui produisent du miel .

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau et avec la solution d'hydroxyde de sodium .

**Données :**

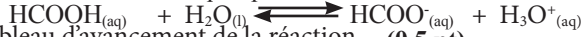
- Toutes les mesures ont été prises à 25°C .
- Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- Le tableau suivant donne quelques indicateurs colorés et leurs zones de virage :

indicateur coloré	héliantine	rouge de méthyle	phénol phtaleine
zone de virage	3,1 - 4,4	4,2 - 6,2	8,2 - 10

**1- Réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau**

Soit une solution aqueuse (S<sub>a</sub>) d'acide méthanoïque de volume V et de concentration C<sub>a</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> . La mesure du pH de cette solution donne pH = 2,9 .

On modélise la transformation chimique qui a lieu entre l'acide méthanoïque et l'eau par l'équation chimique suivante :



1-1- Dresser le tableau d'avancement de la réaction . (0,5 pt)

1-2- Montrer que le taux d'avancement final τ de cette transformation s'écrit sous la forme suivante :  $\tau = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_a}$  ; calculer τ et conclure . (1 pt)

1-3- Trouver l'expression du quotient de la réaction Q<sub>τ,éq</sub> à l'équilibre en fonction C<sub>a</sub> et τ . (0,5 pt)

1-4- Déterminer la valeur de la constante pK<sub>A</sub> du couple HCOOH<sub>(aq)</sub>/HCOO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> . (0,5 pt)

**2- Réaction de l'acide méthanoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium**

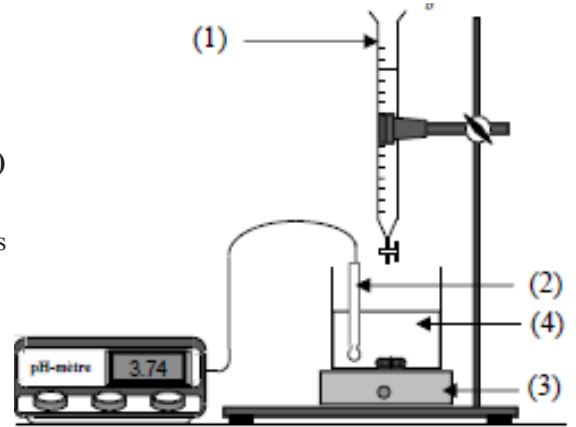
On utilise le montage expérimental représenté ci-contre pour doser le volume V<sub>a</sub> = 20 mL de la solution précédente (S<sub>a</sub>) avec la solution (S<sub>b</sub>) d'hydroxyde de sodium de concentration C<sub>b</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> .

2-1- Donner les noms des éléments du montage expérimental correspondant aux numéros (1) , (2) et (3) , et donner le nom de la solution qui correspond au numéro (4) . (1 pt)

2-2- Le pH du mélange prend la valeur pH = 3,74 lorsque le volume de la solution (S<sub>b</sub>) est V<sub>b</sub> = 10 mL . En vous basant sur le tableau d'avancement , vérifier en calculant le taux d'avancement finale τ que la réaction est totale . (0,5 pt)

2-3- Trouver le volume V<sub>BE</sub> qu'il faut ajouter à la solution (S<sub>a</sub>) pour atteindre l'équivalence . (0,5 pt)

2-4- Déterminer en justifiant votre réponse , parmi les indicateurs colorés figurants dans le tableau , l'indicateur convenable ce dosage . (0,5 pt)



**Partie II : étude de la pile zinc-nickel**

On réalise la pile constituée des couples Ni<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>/Ni<sub>(s)</sub> et Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>/Zn<sub>(s)</sub> en plongeant une électrode de nickel dans un volume V = 150 mL d'une solution de sulfate de nickel Ni<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>+ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> de concentration initiale [Ni<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>]<sub>i</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et une électrode de zinc dans un volume V = 150 mL d'une solution de sulfate de zinc Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>+ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> de concentration initiale [Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>]<sub>i</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> on relie les deux solutions des deux compartiments de la pile par un pont ionique .

**Données :**

- La constante d'équilibre associée à la réaction :  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Ni}_{(s)}$  est K = 10<sup>18</sup> .
- F = 96500 C.mol<sup>-1</sup> .

1- Déterminer en calculant le quotient de la réaction Q<sub>ri</sub> à l'état initial , le sens de l'évolution spontanée du système constituant la pile . (0,5 pt)

2- Donner le schéma conventionnel de la pile étudiée . (0,5 pt)

3- Un courant électrique d'intensité I = 0,1 A circule dans le circuit pendant son fonctionnement . Trouver l'expression Δt<sub>max</sub> la durée maximale de fonctionnement de la pile en fonction de [Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>]<sub>i</sub> , V , F et I . Calculer Δt<sub>max</sub> . (1 pt)

Les deux parties sont indépendantes

**1- Première partie : électrolyse d'une solution de bromure de cuivre II**

L'électrolyse est l'une des techniques fondamentale employées dans le travail laborantin et industriel , il permet de préparer des métaux et des composés chimiques employés dans la vie quotidienne .

Cette partie de l'exercice a pour objectif la préparation du dibrome Br<sub>2</sub> et le cuivre par électrolyse .

**Données :**

La masse molaire du cuivre : M(Cu) = 63,5 g.mol<sup>-1</sup> .

La constante de Faraday : F = 9,65.10<sup>4</sup> C.mol<sup>-1</sup> .

. On met cette solution dans un électrolyseur en UE<sub>2</sub>

et il se forme du dibrome Br<sub>2(l)</sub> au niveau de E<sub>1</sub> et le cuivre se dépose au niveau de E<sub>2</sub> .

1- Représenter le schéma du dispositif expérimental de cet électrolyse en précisant l'anode et la cathode . (1 pt)

2- Écrire la demi-équation de la réaction au niveau de chaque électrode . (1 pt)

3- En déduire l'équation bilan modélisant la transformation qui a lieu pendant cet électrolyse . (0,25 pt)

4- Un générateur fournit au circuit un courant électrique d'intensité I = 0,5 A pendant la durée Δt = 2h .

Déterminer la masse m de cuivre produit pendant la durée de fonctionnement de l'électrolyseur . (0,75 pt)

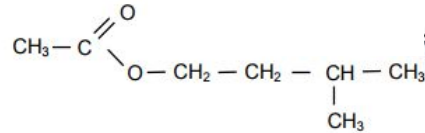
**II- Deuxième partie : étude cinétique de l'hydrolyse d'un ester**

Le composé organique éthanoate-3 méthyle butyle est caractérisé par une bonne odeur qui ressemble à celle de la banane , il est ajouté comme parfum dans quelques confiseries et des boissons et le yaourt .

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude cinétique de la réaction de l'hydrolyse de l'éthanoate-3 méthyle butyle et la détermination de la constante d'équilibre de cette réaction .

**Données :**

La formule semi développée de l'éthanoate-3 méthyle butyle noté E :



Masse molaire du composé E : M(E) = 130 g.mol<sup>-1</sup> .

Masse volumique du composé E : ρ(E) = 10,87 g.ml<sup>-1</sup> .

Masse molaire de l'eau : M(H<sub>2</sub>O) = 18 g.mol<sup>-1</sup> .

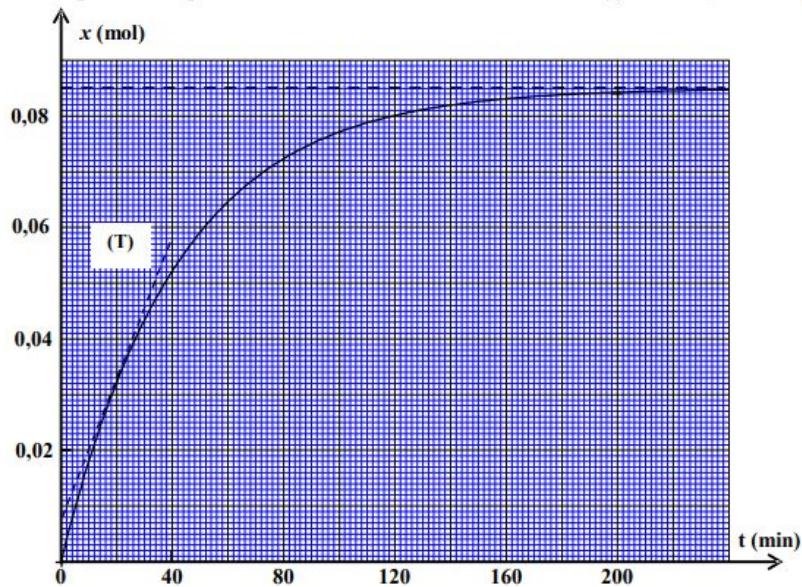
Masse volumique de l'eau : ρ(H<sub>2</sub>O) = 1 g.ml<sup>-1</sup> .

On verse dans un ballon le volume V(H<sub>2</sub>O) = 35 mL d'eau distillé et le met un bain marie de température constante et on lui ajoute le volume V(E) = 15 mL du composé E , et on obtient un mélange de volume V = 50 mL .

1- Déterminer le groupe caractéristique du composé E . (0,25 pt)

2- Écrire l'équation de la réaction modélisant l'hydrolyse du composé E en utilisant les formules semi développées . (0,75 pt)

3- On suit l'évolution de l'avancement x(t) de la réaction en fonction du temps et on obtient la courbe suivante .



3-1- La vitesse volumique de la réaction est exprimée par  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$  , avec V le volume total du mélange ,

calculer en mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> la valeur de la vitesse à l'instant t = 20 min . La droite T représente la tangente à la courbe au point d'abscisse t = 20 min . (0,5 pt)

3-2- Déterminer graphiquement l'avancement final x<sub>f</sub> et le temps de demi-réaction t<sub>1/2</sub> . (0,5 pt)

4- Dresser le tableau d'avancement du système chimique et déterminer la composition du mélange à l'équilibre . (1,5 pt)

5- Déterminer la constante d'équilibre K associée à l'hydrolyse du composé E . (0,5 pt)



L'exercice est composé de deux parties indépendantes

**Première partie : électrolyse d'une solution de bromure de cuivre II**

L'électrolyse est l'une des techniques fondamentale employées dans le travail laborantin et industriel pour préparer des métaux et des gaz caractérisés par une grande pureté.

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude de l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain.

**Données :**

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On effectue l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain II de formule  $(\text{Sn}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{Cl}^{-}_{\text{aq}})$  en utilisant des électrode de graphite, et on observe le dégagement du gaz dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  près de l'une des électrodes et le dépôt de l'étain métallique  $\text{Sn}_{(\text{s})}$  près de l'autre électrode.

1- Représenter le schéma du montage expérimentale en précisant l'anode et la cathode. (0,5 pt)

2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu près de chaque électrode et en déduire l'équation bilan modélisant la transformation qui a lieu pendant l'électrolyse. (0,75 pt)

3- Un générateur fournit au circuit un courant électrique d'intensité  $I = 1,5 \text{ A}$  pendant la durée  $\Delta t = 80 \text{ min}$ . Déterminer le volume de gaz dichlore dégagé durant la durée de fonctionnement de l'électrolyseur. (0,75 pt)

**Deuxième partie : réaction de l'ammoniac avec l'eau et l'acide chlorhydrique**

La production mondiale annuelle en ammoniac est estimée à 160 millions de tonnes et qui est utilisé dans plusieurs domaines, en particulier dans la production des engrais azotés pour la fertilisation des sols en agriculture et comme matière première pour la production des médicaments et de matières plastiques.

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude d'une solution aqueuse d'ammoniaque et son dosage ph métrique.

**Données :**

Toutes les mesures sont prises à  $25^\circ\text{C}$ .

Produit ionique de l'eau :  $K_c = 10^{-14}$ .

Constante d'acidité du couple  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ :  $\text{p}K_A(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9,2$ .

Tableau des zones de virage de quelques indicateurs colorés

indicateur coloré	héliantine	rouge de chlorophénol	bleu de bromothymol	phénol phtaleine
zone de virage	3,1 - 4,4	5,2 - 6,8	6 - 7,6	8,2 - 10

**1- Étude d'une solution aqueuse d'ammoniaque**

On considère une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'ammoniaque de volume  $V$  et de concentration  $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La mesure de pH de cette solution donne la valeur  $\text{pH} = 10,75$ .

On modélise la transformation chimique qui a lieu entre l'ammoniaque et l'eau par l'équation chimique suivante :



1-1- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Que peut-on conclure ? (1 pt)

1-2- Exprimer le quotient de la réaction  $Q_{\text{req}}$  à l'équilibre du système chimique en fonction de  $C_B$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur. (0,75 pt)

1-3- Vérifier la valeur de  $\text{p}K_A$  du couple  $(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+)$ . (0,5 pt)

**2- Dosage de la solution d'ammoniaque par la solution d'acide chlorhydrique**

On effectue le dosage ph métrique du volume  $V_B = 30 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'ammoniaque ( $S'_B$ ) de concentration  $C'_B$ , à l'aide d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2-1- Écrire l'équation chimique modélisant ce dosage. (0,5 pt)

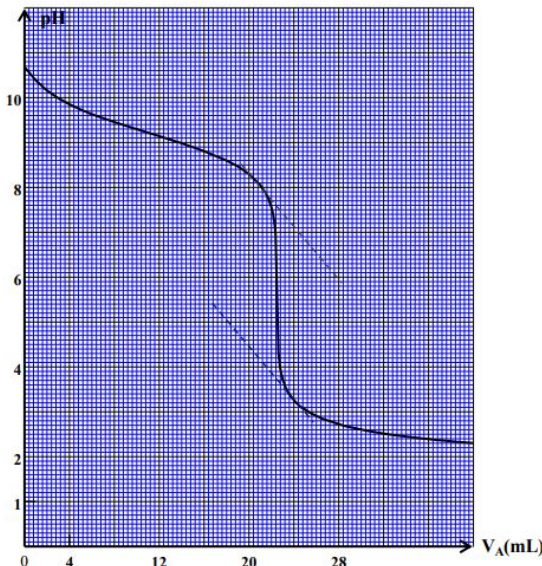
2-2- La courbe de la figure 1 représente les variations du pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  de la solution ( $S_A$ ) d'acide chlorhydrique ajouté.

2-2-1- Déterminer les coordonnées  $V_{AE}$  et  $\text{pH}_E$  du point d'équivalence. (0,5 pt)

2-2-2- Calculer  $C'_B$ . (0,5 pt)

2-2-3- Déterminer en justifiant votre réponse l'indicateur coloré convenable pour effectuer ce dosage en l'absence du pHmètre. (0,5 pt)

2-2-4- Déterminer le volume  $V_{A1}$  de la solution d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que la relation  $[\text{NH}_4^+] = 15 \cdot [\text{NH}_3]$  soit vérifiée dans le mélange réactionnel. (0,75 pt)



**L'exercice est composé de deux parties indépendantes**

**Première partie : électrolyse d'une solution de bromure de cuivre II**

L'électrolyse est l'une des techniques fondamentale employées dans le travail laborantin et industriel pour préparer des métaux et des gaz caractérisés par une grande pureté.

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude de l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain.

**Données :**

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On effectue l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain II de formule  $(\text{Sn}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{Cl}^{-}_{\text{aq}})$  en utilisant des électrode de graphite, et on observe le dégagement du gaz dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  près de l'une des électrodes et le dépôt de l'étain métallique  $\text{Sn}_{(\text{s})}$  près de l'autre électrode.

1- Représenter le schéma du montage expérimentale en précisant l'anode et la cathode. **(0,5 pt)**

2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu près de chaque électrode et en déduire l'équation bilan modélisant la transformation qui a lieu pendant l'électrolyse. **(0,75 pt)**

3- Un générateur fournit au circuit un courant électrique d'intensité  $I = 1,5 \text{ A}$  pendant la durée  $\Delta t = 80 \text{ min}$ . Déterminer le volume de gaz dichlore dégagé durant la durée de fonctionnement de l'électrolyseur. **(0,75 pt)**

**Deuxième partie : réaction de l'ammoniac avec l'eau et l'acide chlorhydrique**

La production mondiale annuelle en ammoniac est estimée à 160 millions de tonnes et qui est utilisé dans plusieurs domaines, en particulier dans la production des engrais azotés pour la fertilisation des sols en agriculture et comme matière première pour la production des médicaments et de matières plastiques.

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude d'une solution aqueuse d'ammoniacque et son dosage ph métrique.

**Données :**

Toutes les mesures sont prises à  $25^\circ\text{C}$ .

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

Constante d'acidité du couple  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ :  $\text{p}K_A(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9,2$ .

Tableau des zones de virage de quelques indicateurs colorés

indicateur coloré	héliantine	rouge de chlorophénol	bleu de bromothymol	phénol phtaleine
zone de virage	3,1 - 4,4	5,2 - 6,8	6 - 7,6	8,2 - 10

**1- Étude d'une solution aqueuse d'ammoniacque**

On considère une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'ammoniacque de volume  $V$  et de concentration  $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La mesure de pH de cette solution donne la valeur  $\text{pH} \approx 10,75$ .

On modélise la transformation chimique qui a lieu entre l'ammoniacque et l'eau par l'équation chimique suivante :



1-1- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Que peut-on conclure ? **(1 pt)**

1-2- Exprimer le quotient de la réaction  $Q_{\text{req}}$  à l'équilibre du système chimique en fonction de  $C_B$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur. **(0,75 pt)**

1-3- Vérifier la valeur de  $\text{p}K_A$  du couple  $(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+)$ . **(0,5 pt)**

**2- Dosage de la solution d'ammoniacque par la solution d'acide chlorhydrique**

On effectue le dosage ph métrique du volume  $V_B = 30 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'ammoniacque ( $S'_B$ ) de concentration  $C'_B$ , à l'aide d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2-1- Écrire l'équation chimique modélisant ce dosage. **(0,5 pt)**

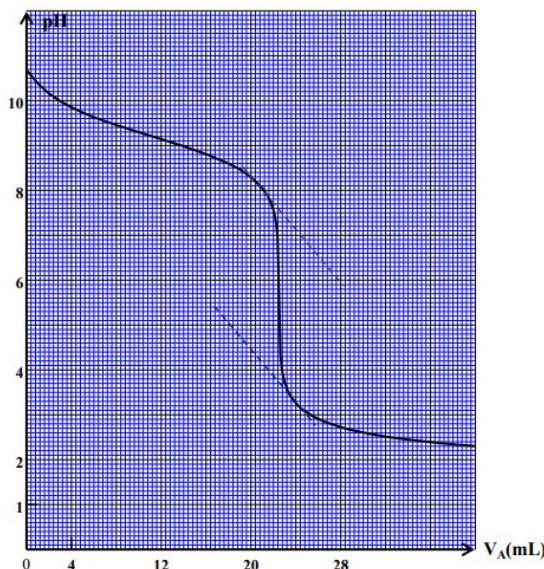
2-2- La courbe de la figure 1 représente les variations du pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  de la solution ( $S_A$ ) d'acide chlorhydrique ajouté.

2-2-1- Déterminer les coordonnées  $V_{AE}$  et  $\text{pH}_E$  du point d'équivalence. **(0,5 pt)**

2-2-2- Calculer  $C'_B$ . **(0,5 pt)**

2-2-3- Déterminer en justifiant votre réponse l'indicateur coloré convenable pour effectuer ce dosage en l'absence du pHmètre. **(0,5 pt)**

2-2-4- Déterminer le volume  $V_{A1}$  de la solution d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que la relation  $[\text{NH}_4^+] = 15 \cdot [\text{NH}_3]$  soit vérifiée dans le mélange réactionnel. **(0,75 pt)**



L'acide salicylique est un acide carboxylique aromatique incolore extrait naturellement de quelques végétaux comme l'écorce de saule et la reine des prés ; il a plusieurs bienfaits, il est utilisé pour soigner des maladies de la peau et comme calmant de la migraine et contre la fièvre, il est aussi le composant principal pour la synthèse de l'aspirine.  
 Selon ses deux groupes caractéristiques, l'acide salicylique peut jouer le rôle d'un acide ou d'un alcool suivant les conditions expérimentales.

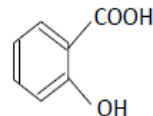
Cet exercice a pour but, l'étude de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau, son dosage par une solution basique et sa réaction avec l'acide chlorhydrique.

On représente l'acide salicylique le symbole HA et sa base conjuguée par A<sup>-</sup>.

**Données :**

- Les mesures sont prises à la température 25°C.

- La formule de l'acide salicylique



- les conductivités molaires ioniques :  $\lambda_{A^-} = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{H_3O^+} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

On néglige l'effet des ions HO<sup>-</sup> sur la conductivité de la solution, et on exprime la conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse diluée de HA par :  $\sigma = \lambda_{A^-} \cdot [A^-] + \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]$

- Pour le couple HA/A<sup>-</sup> :  $pK_A = 3$ .

- Tableau des zones de virage de quelques indicateurs colorés :

indicateur coloré	héliantine	rouge de bromophénol	rouge de crésol
zone de virage	3 - 4,4	5,2 - 6,8	7,2 - 8,8

**1- Étude de la réaction entre l'acide salicylique avec l'eau :**

Soit une solution (S) d'acide salicylique de concentration  $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V = 100 \text{ mL}$ . La mesure de la conductivité de la solution (S) a donné  $\sigma = 7,18 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

1-1- Recopier le tableau de l'avancement et compléter-le. (0,5 pt)

équation de la réaction		$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
état du système	avancement (mol)	quantités de matière (mol)			
état initial	0		en excès		
pendant la transformation	x		en excès		
à l'équilibre	$x_{eq}$		en excès		

1-2- Trouver l'expression  $x_{eq}$  avancement de la réaction à l'équilibre en fonction de  $\lambda_{A^-}$ ,  $\lambda_{H_3O^+}$ ,  $\sigma$  et  $V$ , et calculer la valeur de  $x_{eq}$ . (0,75 pt)

1-3- Montrer que la valeur approximative du pH de la solution (S) est 2,73. (0,5 pt)

1-4- Calculer le quotient de la réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$ . (0,75 pt)

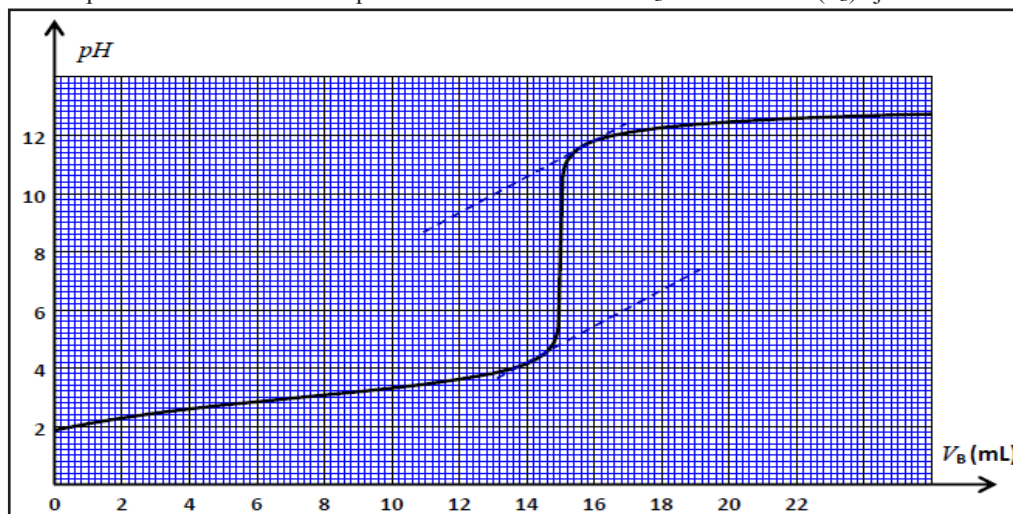
**2- Dosage de l'acide salicylique par une solution d'hydroxyde de sodium :**

On effectue le dosage pH métrique du volume  $V = 15 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide salicylique HA, de concentration  $C_A$ , par une solution aqueuse (S<sub>B</sub>) d'hydroxyde de sodium Na<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> de concentration  $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2-1- Représenter le schéma du dispositif expérimental en indiquant les noms des outils et des solutions.

2-2- Écrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu lors du dosage.

2-3- La courbe ci-dessous représente les variations du pH en fonction du volume  $V_B$  de la solution (S<sub>B</sub>) ajoutée.



2-3-1- Déterminer les coordonnées  $pH_E$  et  $V_{BE}$  du point d'équivalence. (0,5 pt)

2-3-2- Calculer la concentration  $C_A$ . (0,5 pt)

2-3-4- Déterminer l'indicateur coloré convenable à ce dosage en cas d'absence du pH mètre. Justifier votre réponse. (0,25 pt)

2-3-4- Déterminer le rapport  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  lorsque le volume de la solution (S<sub>B</sub>) ajoutée au mélange réactionnel est  $V_B = 6 \text{ mL}$ . (0,5 pt)

**1- Étude de la réaction entre l'acide salicylique avec l'acide éthanique :**

Pour réaliser la réaction d'estérification entre l'acide éthanique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et l'acide salicylique qui joue le rôle de l'alcool dans cette transformation chimique, on réalise le chauffage à reflux d'un volume  $V$  constant constitué de la quantité de matière  $n_1 = 0,5$  mol d'acide éthanique et la quantité de matière  $n_2 = 0,5$  mol d'acide salicylique après addition de gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

3-1- En employant les formules chimiques, écrire l'équation chimique modélisant cette réaction. **(0,5 pt)**

3-2- A l'équilibre, on obtient la quantité de matière de l'ester formé  $n_{\text{eq}}(\text{ester}) = 3,85 \cdot 10^{-2}$  mol. Calculer le rendement  $r$  de la réaction d'estérification. **(0,5 pt)**

3-3- Citer deux méthodes pour augmenter le rendement de cette réaction en conservant les mêmes réactifs. **(0,5 pt)**

الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة الامتحانية 2014 - الموضوع  
- مادة : الفيزياء والكيمياء - شعبة العلوم التجريبية مملكة العلوم الفيزيائية

**L'exercice est composé de deux parties indépendantes**

**Première partie : reconnaissance d'un acide carboxylique à partir de sa constante d'acidité**

Les acides carboxyliques sont des éléments principaux dans la synthèse de beaucoup de produits utilisés par l'homme dans sa vie quotidienne comme les médicaments, les parfums et les produits alimentaires.

Cet exercice a pour but, l'étude de la réaction d'un acide carboxylique AH avec l'eau et sa reconnaissance.

**Données :**

- On néglige l'effet des ions  $\text{HO}^-$  sur la conductivité de la solution, et on exprime la conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse diluée de AH par :  $\sigma = \lambda_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

- les conductivités molaires ioniques à  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda_{\text{A}^-} = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

- valeurs des  $\text{pK}_\text{A}$  de quelques couples acide/base

AH/A <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	HF/F <sup>-</sup>	HClO/ClO <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>
pK <sub>A</sub>	9,2	3,2	7,3	4,2

Au laboratoire, une bouteille renferme une solution (S) d'un acide carboxylique AH de concentration  $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V = 1 \text{ L}$ . Pour reconnaître l'acide AH, le technicien de laboratoire a mesuré la conductivité de la solution (S), et a trouvé  $\sigma = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ .

On modélise la transformation qui a lieu entre l'acide AH et l'eau par l'équation chimique suivante :



1- Recopier le tableau de l'avancement et compléter-le. **(0,5 pt)**

équation de la réaction		$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$			
état du système	avancement (mol)	quantités de matière (mol)			
état initial	0	$n_1$ (AH)	en excès		
pendant la transformation	x				
à l'équilibre	$x_{\text{éq}}$				

2- Trouver la valeur de l'avancement  $x_{\text{éq}}$  à l'équilibre. **(1 pt)**

3- Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction étudiée. Donner une conclusion. **(0,75 pt)**

4- Vérifier que la valeur de pH de la solution (S) est  $\text{pH} \approx 3,27$ . **(0,5 pt)**

5- Exprimer le quotient  $Q_{\text{r,éq}}$  de la réaction à l'équilibre en fonction de pH et C. **(0,5 pt)**

6- En déduire la valeur de  $\text{pK}_\text{A}$  du couple AH/A<sup>-</sup> et déterminer la formule de l'acide étudié. **(0,75 pt)**

7- Laquelle des deux espèces AH et A<sup>-</sup> est prédominante dans la solution (S) ? justifier votre réponse. **(0,5 pt)**

**Première partie : étude de la pile nickel-cadmium**

En l'an 1800, le savant Alessandro Volta a annoncé l'invention de la première pile électrique, et au début du vingtième siècle, Edison a inventé une pile électrique rechargeable plusieurs fois « l'accumulateur nickel-cadmium » caractérisé par son faible poids et sa longue durée de vie.

Cet exercice a pour but l'étude simplifiée de l'accumulateur nickel-cadmium pendant son fonctionnement comme pile.

**Données :**

- La constante d'équilibre associée à la transformation chimique spontanée qui a lieu lors du fonctionnement de la pile est  $K = 4,5 \cdot 10^5$ .

- Constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

On réalise à la température  $25^\circ\text{C}$  la pile nickel-cadmium composée de deux compartiments liés par un pont salin. Le premier compartiment est composé d'une plaque de nickel plongée dans une solution de sulfate de nickel  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  et le deuxième compartiment est composé d'une plaque de cadmium plongée dans une solution de sulfate de cadmium  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ .

Les deux solutions ioniques ont :

- même volume  $V = 0,2 \text{ L}$ .

- même concentration initiale  $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On relie les bornes de la pile à un conducteur ohmique et un ampèremètre. Ce dernier indique  $I = 0,2 \text{ A}$ .

Sachant que la plaque de nickel est le pôle positif, répondez aux questions suivantes :

1- Dessiner le montage expérimental de la pile ainsi réalisée. **(0,5 pt)**

2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu près de chaque électrode et l'équation bilan au cours du fonctionnement de la pile. **(0,75 pt)**

3- Calculer le quotient initial  $Q_{\text{ri}}$  du système chimique, et vérifier le sens de son évolution. **(0,5 pt)**

4- Trouver la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$  restants après la durée  $\Delta t = 60 \text{ min}$  de fonctionnement de la pile. **(0,75 pt)**

**La première et la deuxième partie indépendantes**

**Première partie : m'électrolyse de la solution de chlorure de sodium**

L'électrolyse permet de préparer des gaz de haute pureté.

On réalise l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , et il se forme au niveau de l'une des électrodes le dichlore gazeux, et au niveau de l'autre électrode du dihydrogène gazeux, et le milieu réactionnel devient basique au cours de la transformation chimique.

**Données :**

- Les deux couples qui interviennent dans la transformation chimique :  $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) / \text{H}_2(\text{g})$ .

- Constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Le volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La figure ci-contre, représente le montage expérimentale utilisé pour réaliser cet électrolyse.

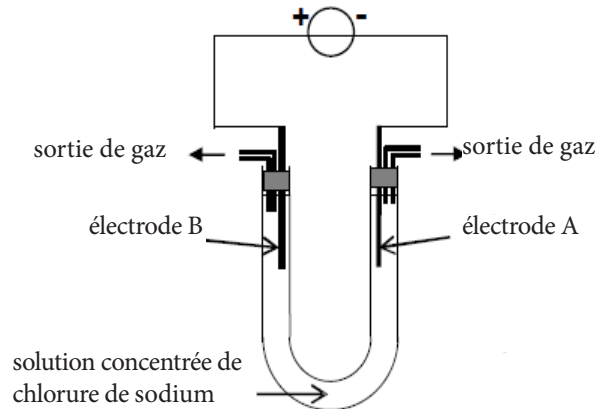
1- Déterminer en justifiant votre réponse, parmi les électrodes (A) et (B) celui qui joue le rôle de l'anode et celui qui joue le rôle de la cathode. **(0,75 pt)**

2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu près de chaque électrode et l'équation bilan. **(0,75 pt)**

3- Le générateur débite un courant d'intensité constante  $I = 3 \text{ A}$ .

Calculer le volume du dichlore gazeux formé pendant la durée

$\Delta t = 25 \text{ min}$ . **(0,75 pt)**



**Deuxième partie : étude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau et avec l'éthanol**

L'acide benzoïque est souvent utilisé comme conservateur dans la mise en boîte de quelques produits alimentaires et des boissons gazeuses non alcoolisées, et il est aussi utilisé pour la synthèse d'un ensemble de composés organiques.

Cet exercice a pour but, la détermination de la constante d'acidité du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  et de la réaction de l'acide benzoïque avec l'éthanol.

**Données :**

- Les mesures sont prises à  $25^\circ\text{C}$ .

- La masse molaire de l'acide benzoïque :  $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- La masse molaire de l'éthanol :  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- La masse volumique de l'éthanol pur :  $\rho = 0,78 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

- La masse molaire du benzoate d'éthyle :  $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5) = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- les conductivités molaires ioniques :  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- La conductivité  $\sigma$  d'une solution diluée est  $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ , avec  $[X_i]$  la concentration molaire effective de chaque espèce ionique dans la solution et  $\lambda_i$  sa conductivité molaire ionique.

- On néglige l'effet des ions  $\text{HO}^-$  sur la conductivité de la solution.

**1- Étude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau**

Soit une solution aqueuse (S) d'acide benzoïque de concentration  $C = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et de volume  $V$ .

La mesure de la conductivité de la solution (S) a donné la valeur  $\sigma = 2,76 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$ .

On modélise la transformation chimique qui a lieu entre l'acide benzoïque et l'eau par l'équation chimique suivante :



1-1- Montrer que le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction est égal à 0,072.

1-2- Trouver l'expression du quotient de la réaction  $Q_{r,\text{éq}}$  à l'équilibre en fonction de  $C$  et  $\tau$ .

1-3- En déduire la constante  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

**2- Étude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'éthanol**

Le benzoate d'éthyle est caractérisé par l'arôme de la cerise, pour cela, il est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire pour donner cet arôme à quelques produits alimentaires.

Pour préparer le benzoate d'éthyle au laboratoire, on mélange dans un ballon la masse  $m_{\text{ac}} = 2,44 \text{ g}$  d'acide benzoïque avec le volume  $m_{\text{al}} = 10 \text{ mL}$  d'éthanol pur et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré qui joue le rôle de catalyseur et on chauffe au reflux le mélange réactionnel à une température constante.

2-1- Quel est le rôle du catalyseur dans cette réaction ? **(0,5 pt)**

2-2- Écrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu entre l'acide benzoïque et l'éthanol en utilisant les formules semi-développées. **(0,5 pt)**

2-3- À la fin de la réaction, il s'est formé la masse  $m_e = 2,25 \text{ g}$  de benzoate d'éthyle. Déterminer la valeur  $r$  du rendement de la réaction. **(1 pt)**

2-4- Pour augmenter le rendement de la synthèse du benzoate d'éthyle, on remplace l'acide benzoïque par un autre réactif. Donner le nom de ce réactif et sa formule semi-développée. **(0,5 pt)**

**Les deux parties I et II sont indépendantes**

**Partie I : L'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb**

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb  $Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO_{3(aq)}^{-}$ , en mettant cette solution dans un électrolyseur et en faisant circuler un courant continu d'intensité  $I = 0,7A$  entre les deux électrodes (A) et (B) de l'électrolyseur pendant la durée  $\Delta t = 60min$ . On observe pendant l'électrolyse la formation d'un dépôt métallique de plomb sur l'électrode (A) et un dégagement gazeux de dioxygène au niveau de l'électrode (B).

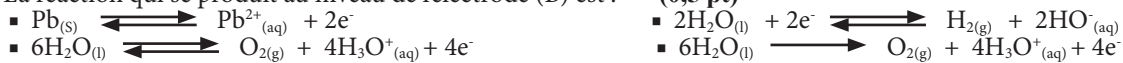
**Données :**

- Les couples mis en jeu sont :  $Pb^{2+}/Pb$  et  $O_2/H_2O$ .
- Constante de Faraday :  $1F = 9,65.10^4 C.mol^{-1}$ .
- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 L.mol^{-1}$ .

**Recopier le numéro de la question et écrire ci-dessous la réponse juste parmi les quatre réponses proposées, sans aucune justification, ni explication.**

1. L'électrolyse étudiée est une transformation : **(0,5 pt)**
  - physique      ▪ forcée      ▪ spontanée      ▪ acide-base
2. Pendant cette électrolyse : **(0,5 pt)**
  - L'électrode (A) constitue l'anode et à son voisinage le plomb s'oxyde.
  - L'électrode (A) constitue la cathode et à son voisinage les ions plomb se réduisent.
  - L'électrode (B) constitue l'anode et à son voisinage se produit une réduction.
  - L'électrode (B) constitue la cathode et à son voisinage l'eau se réduit.

3. La réaction qui se produit au niveau de l'électrode (B) est : **(0,5 pt)**



4. Le volume  $v(O_2)$  du dioxygène formé pendant la durée  $\Delta t$  est : **(0,5 pt)**

- $v(O_2) = 0,16mL$       ▪  $v(O_2) = 0,16L$       ▪  $v(O_2) = 0,64mL$       ▪  $v(O_2) = 0,64L$

**Partie II : Étude de deux réactions de l'acide propanoïque**

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  $25^{\circ}C$  ;
- 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  $C_2H_5COOH / C_2H_5COO^{-}$  :  $K_A = 10^{-4,9}$  ;
- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

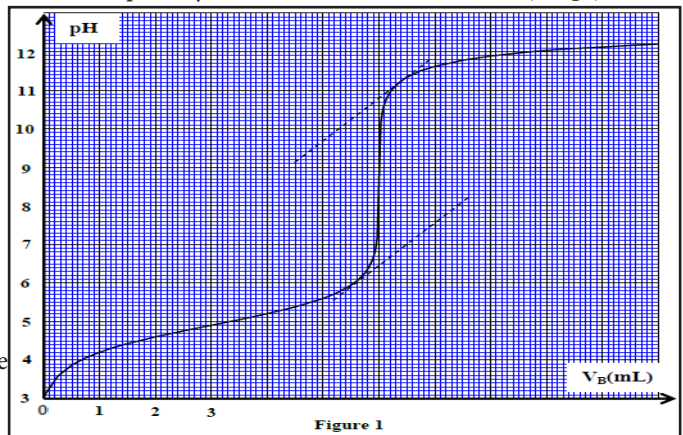
indicateur coloré	Héliantine	B.B.T	Bleu de thymol
zone de virage	3 - 4,4	6 - 7,6	8 - 9,6

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

On dose le volume  $V = 5mL$  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  $C_B = 5.10^{-2} mol.L^{-1}$ , 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. **(0,5 pt)**
- 1.2. En calculant la constante d'équilibre K associée à la réaction du dosage, montrer que cette réaction est totale. **(1 pt)**
- 1.3. Calculer la concentration  $C_A$ . **(0,5 pt)**
- 1.4. Choisir, en justifiant la réponse, l'indicateur coloré adéquat pour repérer l'équivalence. **(0,5 pt)**
- 1.5. Préciser, en justifiant la réponse, l'espèce chimique prédominante AH ou  $A^{-}$  après l'ajout du volume  $V_B = 7mL$ . **(0,5 pt)**



2. Etude de la réaction entre l'acide propanoïque et l'éthanol  
 On mélange dans un ballon, la quantité  $n_0 = 0,5mol$  de l'acide propanoïque avec la même

quantité  $n_0 = 0,5mol$  d'éthanol pur, puis on chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant une certaine durée.

On obtient à la fin de la réaction la quantité  $n_E = 0,33mol$  d'un composé organique E.

- 2.1. Citer deux caractéristiques de cette réaction. **(0,5 pt)**
- 2.2. Écrire la formule semi développée du composé E et donner son nom. **(0,5 pt)**
- 2.3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. **(0,5 pt)**
- 2.4. Calculer le rendement  $r$  de cette réaction. **(0,5 pt)**

**Les deux parties I et II sont indépendantes**

**Partie I : La pile aluminium - cuivre**

Les piles électrochimiques fonctionnent selon le principe suivant : au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique produite par des réactions spontanées est transformée en énergie électrique. Cette dernière est utilisée au besoin.

On étudie sommairement dans cette partie, la pile aluminium - cuivre.

On réalise la pile aluminium - cuivre comme suit :

- On plonge une électrode de cuivre dans un bécher contenant le volume  $V = 65\text{mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre

$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  de concentration molaire initiale en ions  $\text{Cu}^{2+}$  :  $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On plonge une électrode d'aluminium dans un autre bécher contenant le même volume  $V = 65\text{mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium  $2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  de concentration molaire initiale en ions  $\text{Al}^{3+}$  :  $[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}]_i = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- On relie les deux solutions par un pont salin et on monte en série, entre les deux pôles de la pile,

un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur.

A la fermeture du circuit, un courant d'intensité constante y circule.

**Données :**

- Les couples mis en jeu sont :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ .

- La constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

- Masse molaire atomique de l'argent :  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- La constante d'équilibre associée à la réaction  $3\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 3\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$  est  $K = 10^{200}$

1- Écrire l'expression du quotient de réaction  $r_i Q$  à l'état initial puis calculer sa valeur. **(0,5 pt)**

2- Préciser le sens d'évolution spontanée du système chimique lors du fonctionnement de la pile. Justifier. **(0,5 pt)**

3- Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée. **(0,5 pt)**

4- Trouver la quantité d'électricité,  $q$ , débitée lorsque la concentration des ions cuivriques devient  $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . **(0,75 pt)**

**Partie II : Réactions de l'acide butanoïque**

L'acide butanoïque  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  est utilisé pour préparer des produits cosmétiques et des arômes alimentaires.

On se propose dans cette partie, d'étudier la réaction entre l'acide butanoïque et l'eau et de comparer les actions de cet acide et de l'anhydride butanoïque sur l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

**1- Réaction de l'acide butanoïque avec l'eau :**

On prépare dans un laboratoire de chimie, une solution aqueuse d'acide butanoïque de volume  $V$  et de concentration molaire

$C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de cette solution est :  $\text{pH} = 3,41$ .

On modélise la transformation produite par l'équation chimique suivante :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

1.1- Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. En déduire. **(0,75 pt)**

1.2- Trouver, en fonction de  $C$  et du pH, l'expression du quotient de réaction  $Q_{r,\text{eq}}$  à l'équilibre, puis calculer sa valeur. **(0,75 pt)**

1.3- En déduire la valeur du  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}/\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^{-}$ . **(0,5 pt)**

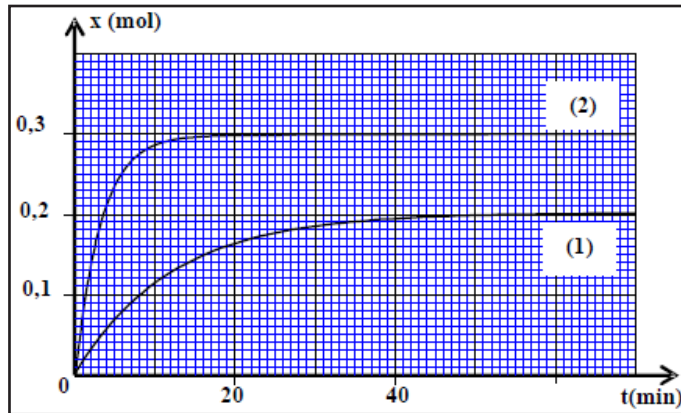
**2- Réactions de l'acide butanoïque et de son anhydride sur l'éthanol.**

Pour comparer la réaction de l'acide butanoïque et la réaction de son anhydride sur l'éthanol, on réalise séparément deux expériences à la même température.

- La première expérience: On introduit dans un ballon la quantité  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  d'éthanol, la même quantité  $n_0$  d'acide butanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; puis on chauffe à reflux le mélange. Une réaction d'estérification se produit.

- La deuxième expérience: On introduit dans un autre ballon la quantité  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  d'anhydride butanoïque et la même quantité  $n_0$  d'éthanol, puis on chauffe à reflux le mélange. Une réaction chimique se produit.

Les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous représentent respectivement, l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction lors de la première et de la deuxième expérience.



2.1- Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ? **(0,5 pt)**

2.2- Déterminer pour chaque expérience, la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . En déduire la réaction la plus rapide. **(0,75 pt)**

2.3- Déterminer pour chaque expérience, le taux d'avancement final de la réaction. En déduire laquelle des deux réactions chimiques est totale. **(0,75 pt)**

2.4- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lors de la deuxième expérience. **(0,75 pt)**

Les deux parties sont indépendantes

**Première partie : Argenture par électrolyse**

Parmi les applications de l'électrolyse, on trouve la couverture des métaux par une fine couche d'un métal afin de les protéger de la corrosion ou de les embellir.

L'objectif de cette partie de l'exercice est d'étudier l'argenture d'une plaque de cuivre par électrolyse.

Données :

- Les couples mis en jeu sont :  $Ag^+/Ag$  et  $O_2/H_2O$ .

-  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Masse molaire atomique de l'argent :  $M(Ag) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On plonge totalement une plaque de cuivre dans une solution de nitrate d'argent  $Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$  et on la relie par un fil conducteur à l'une des bornes d'un générateur G. L'autre borne est reliée à une électrode de graphite comme l'indique la figure ci-contre.

Lors de la fermeture de l'interrupteur K, le générateur G délivre au circuit un courant électrique, d'intensité constante  $I = 0,4 \text{ A}$ , pendant une durée  $\Delta t = 70 \text{ min}$ . Le gaz dioxygène  $O_2$  se dégage au niveau de l'électrode de graphite et le métal argent se dépose uniformément sur la plaque de cuivre.

On considère que les ions nitrate ne réagissent pas au cours de l'électrolyse.

Recopier, sur la feuille de réaction, le numéro de la question et écrire coté parmi les réponses proposées, la réponse juste sans aucune explication ni justification.

1- Au cours de l'argenture par électrolyse : (0,5 pt)

- La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.
- La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.
- La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.
- La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.

2- L'équation chimique de la réaction à l'électrode de graphite s'écrit sous la forme : (0,5 pt)

- $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$
- $2O^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4e^-$
- $6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^-$
- $Cu_{(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

3- La masse  $m(Ag)$  de l'argent déposé sur la plaque de cuivre pendant la durée  $\Delta t$  est : (0,75 pt)

- $m(Ag) = 30 \text{ mg}$
- $m(Ag) = 1,9 \text{ g}$
- $m(Ag) = 0,5 \text{ g}$
- $m(Ag) = 1,9 \text{ mg}$

**Deuxième partie : Réaction d'estérification**

Pour synthétiser l'éthanoate d'éthyle, un technicien de laboratoire a préparé une série de tubes à essai contenant chacun un volume  $V = 34,5 \text{ mL}$  d'éthanol pur et  $0,6 \text{ mol}$  de l'acide éthanóique. Après avoir scellé ces tubes, il les a placés simultanément dans un bain-marie régulé à  $100 \text{ C}^\circ$ . Pour suivre l'évolution du système chimique aux divers instants  $t$ , le technicien sort un tube du bain-marie et le place dans de l'eau glacée, puis il dose la quantité d'acide restante dans ce tube par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue.

La courbe de la figure ci-dessous représente l'évolution de la quantité de matière  $n$  de l'acide éthanóique restante dans le tube en fonction du temps.

Données :

- La masse molaire de l'éthanol:  $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- La masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

1- Quel est l'objectif de l'utilisation de l'eau glacée avant la réalisation du dosage ? (0,25 pt)

2- La figure ci-dessous représente le montage expérimental utilisé pour effectuer un dosage acide-base. Nommer les éléments numérotés sur cette figure. (0,75 pt)

3- Montrer que le mélange réactionnel dans chaque tube est équimolaire à l'état initial. (0,5 pt)

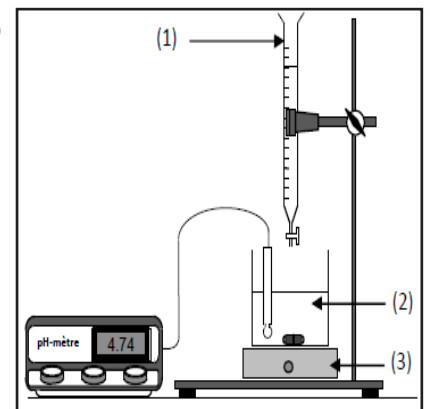
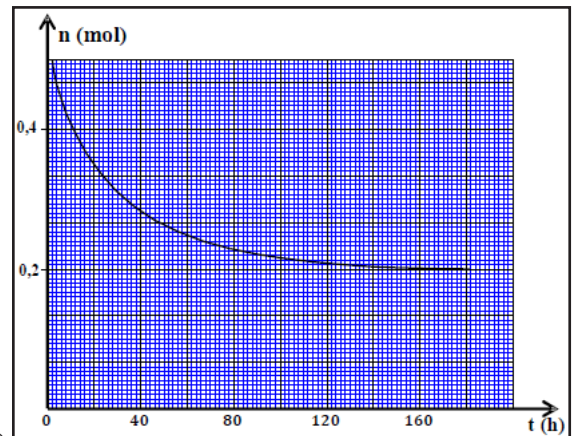
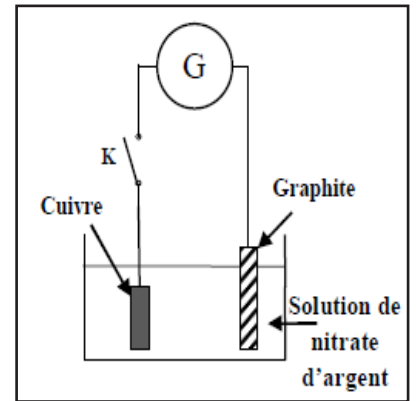
4- Écrire, en utilisant les formules semi développées, l'équation de la réaction produite dans chaque tube. (0,5 pt)

5- Déterminer, à l'équilibre, la composition du mélange réactionnel dans chaque tube. (1 pt)

6- Montrer que la valeur de la constante d'équilibre est  $K = 4$ . (0,5 pt)

7- Le technicien a réalisé de nouveau la même expérience à la même température, en mélangeant cette fois dans chaque tube  $0,4 \text{ mol}$  d'éthanol et  $0,1 \text{ mol}$  d'acide éthanóique.

Trouver, dans ce cas, le rendement  $r$  de la réaction. (1 pt)





Les deux parties I et II sont indépendantes

**Partie I : L'électrolyse du chlorure de magnésium**

On réalise l'électrolyse, pendant  $\Delta t = 10$  h, du chlorure de magnésium  $Mg^{2+} + 2Cl^-$  à haute température par un générateur fournissant un courant constant d'intensité  $I = 6A$ .

Au cours de cette électrolyse, le métal magnésium se dépose sur l'une des électrodes et sur l'autre se dégage le gaz dichlore.

**Données :**

- Les 2 couples mis en jeu :  $Mg^{2+}/Mg$  et  $Cl_{2(g)}/Cl^-$ ;
- La constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 68,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- La masse molaire du magnésium :  $M(Mg) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Donner le nom de l'électrode (anode ou cathode) sur laquelle se dépose le magnésium. (0,25 pt)
2. Écrire la demi-équation de la réaction ayant lieu à chaque électrode, ainsi que l'équation bilan. (0,75 pt)
3. Déterminer la masse  $m$  du magnésium déposé pendant la durée  $\Delta t$ . (0,5 pt)
4. Calculer le volume  $V$  du dichlore dégagé dans les conditions de l'expérience pendant  $\Delta t$ . (0,5 pt)

**Partie II: Étude des réactions de l'éthanoate d'éthyle**

**1. Étude de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'eau**

On mélange dans un ballon 1 mol d'éthanoate d'éthyle pur avec 1 mol d'eau distillée, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant un certain temps. Une réaction chimique se produit.

A l'équilibre, il reste 0,67 mol d'éthanoate d'éthyle.

- 1.1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ajouté ? (0,25 pt)
- 1.2. Citer deux caractéristiques de cette réaction. (0,5 pt)
- 1.3. Écrire l'équation de la réaction chimique étudiée en utilisant les formules semi-développées. (0,5 pt)
- 1.4. Calculer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cette réaction chimique. (0,5 pt)

**2. Étude de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium**

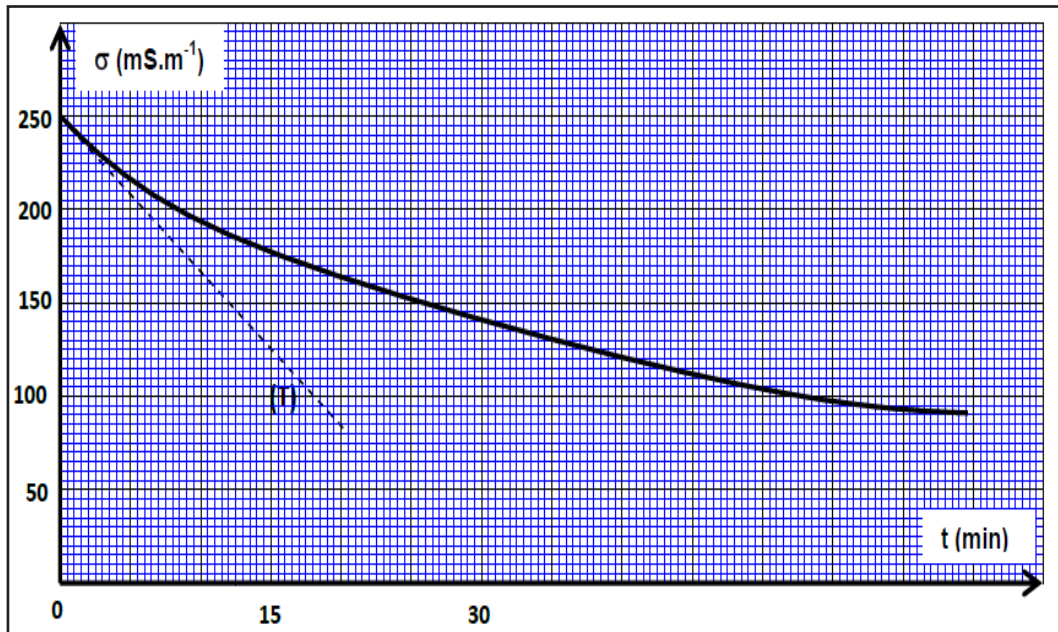
On introduit, à la date  $t = 0$ , la quantité de matière  $n_0$  de l'éthanoate d'éthyle dans un bécher contenant la même quantité de matière  $n_0$  d'hydroxyde de sodium  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$  de concentration  $c_0 = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et de volume  $V_0$ .

On considère que le mélange réactionnel obtenu a un volume

$$V \approx V_0 = 10^{-4} \text{ m}^3.$$

L'équation associée à la réaction chimique s'écrit :  $C_4H_8O_2(l) + HO^-_{(aq)} \longrightarrow A^-_{(aq)} + B_{(aq)}$

- 2.1. Écrire la formule semi-développée de l'espèce chimique  $A^-$  et donner son nom. (0,5 pt)
- 2.2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. (0,5 pt)
- 2.3. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel à des instants différents. Le graphe ci-dessous représente  $\sigma(t)$  ainsi que la tangente (T) à l'origine.



A chaque instant  $t$ , l'avancement  $x(t)$  peut être calculé par l'expression :  $x(t) = -6,3 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma(t) + 1,57 \cdot 10^{-3}$  ; avec  $\sigma(t)$  la conductivité du mélange réactionnel exprimée en  $S \cdot m^{-1}$  et  $x(t)$  en mol. En exploitant la courbe expérimentale :

- 2.3.1. Calculer  $\sigma_{1/2}$ , la conductivité du mélange réactionnel quand  $\max x = x_{\max}/2$  ;  $x_{\max}$  étant l'avancement maximal de réaction. (0,75 pt)
- 2.3.2. Trouver, en minutes, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . (0,75 pt)
- 2.3.3. Déterminer, en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , la vitesse volumique  $v$  de la réaction à la date  $t=0$ . (0,75 pt)