



**Premier exercice (13 points)**  
**Solution tampon**

On dispose de 4 flacons étiquetés A, B, C et D contenant chacun une solution différente des autres : solution d'acide chlorhydrique, solution d'hydroxyde de sodium, solution d'acide éthanoïque, solution d'éthanoate de sodium, et de même concentration  $C_0$ . La mesure de pH de ces solutions, à 25 °C, est donnée dans le tableau suivant :

Flacon	A	B	C	D
pH	2	3,3	12	9,1

**Donnée :**

Couple acido-basique	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
pKa à 25°C	0,0	4,75	14,0

- 1- Identifier le contenu de chacun des flacons.
- 2- Déterminer  $C_0$ .
- 3- On mélange 75 mL de la solution d'acide éthanoïque avec 25 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.
- 3.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu et déterminer sa constante  $K_r$ .
- 3.2- Montrer que le pH de la solution obtenue est  $\text{pH} = 4,45$ .
- 4- Proposer un autre moyen pour préparer 100 mL d'une solution tampon de même  $\text{pH} = 4,45$  à partir des solutions qu'on dispose.
- 5- On mélange un volume  $V$  de la solution d'acide chlorhydrique avec un volume égal  $V$  de la solution d'aide éthanoïque. Le mélange obtenu est noté (M). À 20 mL du mélange (M), on ajoute progressivement la solution d'hydroxyde de sodium et on mesure le pH à chaque ajout. Les résultats de mesure de pH sont dressés dans le tableau suivant :

$V_b$ (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,6	3,1	3,4	3,8	4,1	4,2	4,4	4,7

$V_b$ (mL)	16	18	20	22	24	26	28	30
pH	5,1	5,7	6,5	9,2	10,1	10,5	10,7	10,9

- 5.1- Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ . Prendre pour échelles : 1 carreau pour 1 mL en abscisses et 2 carreaux pour 1 unité de pH en ordonnées.



- 5.2- En se basant sur la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ , déterminer le volume  $V_m$  du mélange (M) et le volume  $V_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaires pour préparer 100 mL d'une solution de  $\text{pH} = 4,45$ .

**Deuxième (7 points)**  
**Estérification**

On chauffe dans un ballon fermé un mélange de 0,200 mol de propan-2-ol, 0,100 mol d'acide propanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

**Donnée :**

Pour un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement est : 67 % si l'alcool est primaire, 60 % si l'alcool est secondaire et 5 % si l'alcool est tertiaire.

- 1- Écrire, en utilisant pour les composés organiques les formules semi-développées, l'équation de la réaction.
- 2- Donner le nom du produit organique obtenu.
- 3- Préciser pour chacun des mélanges suivants s'il peut correspondre à l'état d'équilibre.

Mélange	Acide (mol)	Alcool (mol)	Ester (mol)	Eau (mol)
1	0,050	0,150	0,050	0,050
2	0	0,100	0,100	0,100
3	0,022	0,122	0,078	0,078

- 4- Déterminer la constante de cet équilibre sachant que le troisième mélange correspond à l'état d'équilibre.



**Premier exercice (13 points)**

**Solution tampon**

1- Les 4 solutions ont la même concentration dont deux sont acides, un fort (acide chlorhydrique) et un faible (acide éthanóïque), et deux sont basiques, une forte (hydroxyde de sodium) et une faible (l'éthanoate de sodium). Le  $\text{pH} = 2$ , le plus faible correspond à l'acide fort (flacon A), le  $\text{pH} = 12$ , le plus élevé correspond à la base forte (flacon C), le  $\text{pH} = 3,3$  correspond à l'acide éthanóïque (flacon B) et  $\text{pH} = 9,1$  correspond à la base faible (l'éthanoate de sodium). **(4 points)**

2-  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Et comme l'acide chlorhydrique est un acide fort  $C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . **(1 point)**

3.1- L'équation de la réaction est:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K_r = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{14 - 4,75} = 10^{9,25} = 1,78 \times 10^9$$

**(0.5 point)**

**(0.5 point)**

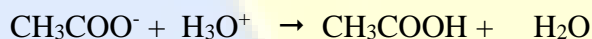
3.2- On peut dresser le tableau suivant :

État	Avancement (mmol)	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
Initial	$X = 0$	0,75	0,25	0	Excès
final	$X_f = 0,25$	0,50	0	0,25	Excès

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{pH} = 4,75 + \log \frac{[0,25]}{[0,50]}, \text{pH} = 4,75 + \log \frac{1}{2}, = 4,45 \quad \textbf{(2 points)}$$

4- Il s'agit de diminuer le pH de la solution d'éthanoate par addition d'acide, soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide éthanóïque.

Cas de l'acide chlorhydrique :



Etat	Avancement (mmol)	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$			
Initial	$X = 0$	$V_1 \times 10^{-2}$	$V_2 \times 10^{-2}$	0	Excès
final	$X_f$	$V_1 \times 10^{-2} - X_f$	$V_2 \times 10^{-2} - X_f$	$V_1 \times 10^{-2} - X_f$	Excès



Avec :  $V_1 + V_2 = 100 \text{ mL}$  ,  $V_2 \times 10^{-2} - x_f = 0$  et  $\frac{V_1 \times 10^{-2} - x_f}{x_f} = 0,5$   
On tire  $1,5 x_f = V_1 \times 10^{-2}$  et  $x_f = V_2 \times 10^{-2}$  ;  $1,5 V_2 = V_1$  ,  $V_2 = 40 \text{ mL}$  et  $V_1 = 60 \text{ mL}$ . **(2 points)**

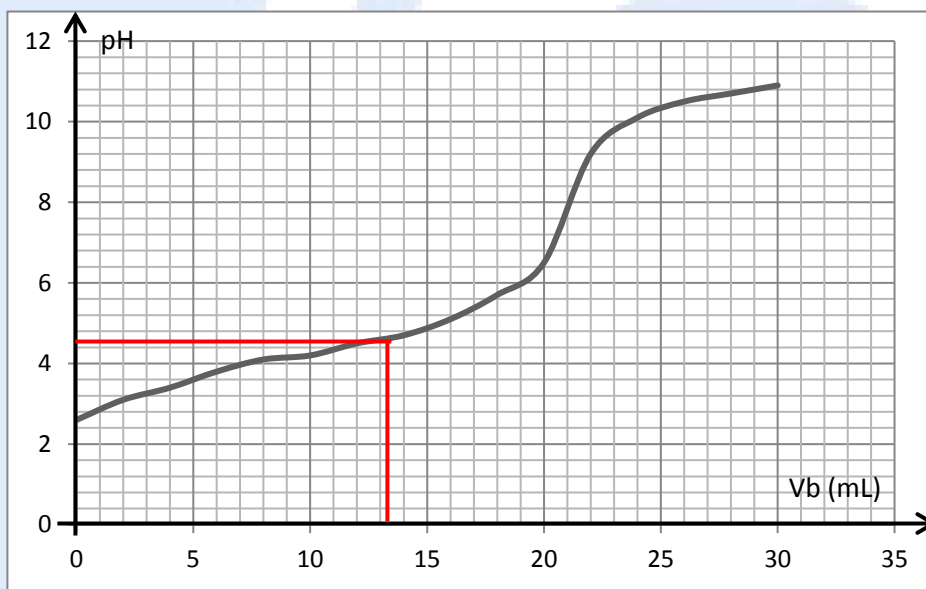
Cas de l'acide éthanoïque :



Avec :  $V_1 + V_2 = 100 \text{ mL}$  et  $V_2 = 0,5V_1$

On tire  $V_1 = 66,67 \text{ mL}$  et  $V_2 = 33,33 \text{ mL}$  **(2 points)**

5.1- La courbe est : **(2 points)**

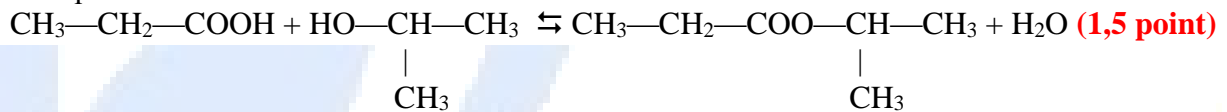


5.2- La courbe montre que le  $\text{pH} = 4,45$  correspond au volume ajouté de la solution basique est  $13,3 \text{ mL}$ . Le volume total est alors :  $20 + 13,3 = 33,3 \text{ mL} = \frac{100}{3}$ . Pour avoir  $100 \text{ mL}$ , il faut donc mélanger :  $M_m = 60 \text{ mL}$  du mélange (M) et  $V_b = 40 \text{ mL}$  de la solution basique pour préparer  $100 \text{ mL}$  de  $\text{pH} 4,45$ . **(1 point)**



**Deuxième exercice (7 points)**  
**Estérification**

- 1- L'équation de la réaction est :



- 2- Le produit obtenu est le propanoate de 1- méthyléthyle. (0,5 point)
- 3- L'alcool est un alcool secondaire, pour un mélange équimolaire le rendement est 60 %, puisque le mélange initial n'est pas équimolaire, le rendement doit dépasser 60 %, par rapport au réactif limitant, et le nombre de moles d'ester doit être supérieur à 0,060 mol, donc le mélange 1 ne peut pas correspondre au mélange à l'équilibre.  
La réaction d'estérification est limitée, l'acide ne disparaît pas totalement, donc le mélange 2 ne peut pas correspondre au mélange à l'équilibre.  
Le rendement dans le mélange 3 est 78 %, pour un alcool secondaire et pour un mélange initiale non équimolaire, ce rendement pourra correspondre à un état d'équilibre. (3 points)
- 4- La constante de cet équilibre est :

$$K_c = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{alcool}][\text{acide}]} = \frac{\frac{[0,078][0,078]}{V \times V}}{\frac{[0,122][0,022]}{V \times V}} = 2,267. \quad (2 \text{ points})$$