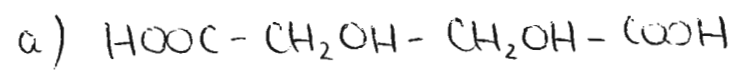
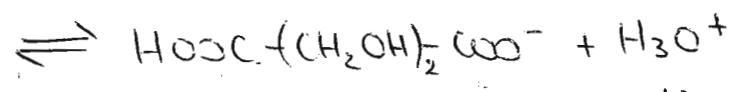
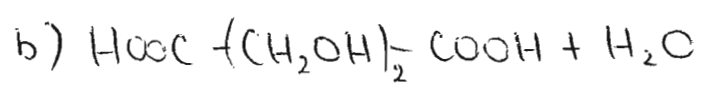


I. Acide tartrique et acide malique

1) L'acide tartrique



AT: 1



$$K_{a1} = \frac{[\text{HOOC}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOOC}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}]}$$

AT: 2

c) $\frac{[\text{ac. tartrique}]}{[\text{hydrogéné tart.}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{2,51 \cdot 10^{-4}}{9,20 \cdot 10^{-4}} = 0,273$

EN: 2

avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,6} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

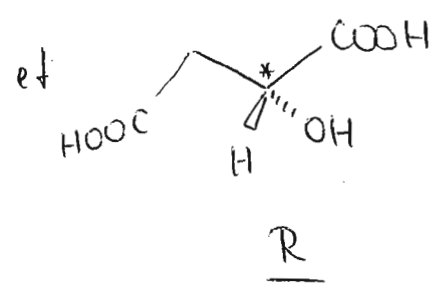
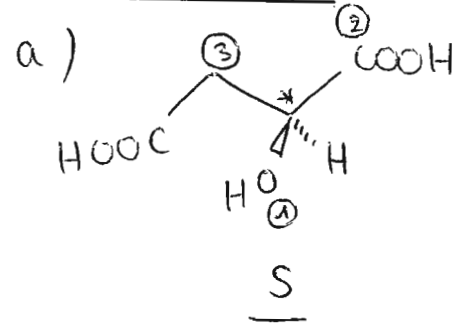
d) liqueur de Fehling

rôle : agent complexant : transforme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ inst. en un complexe soluble en milieu basique :

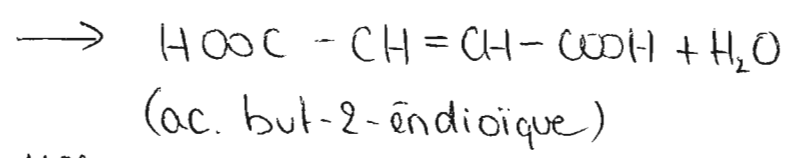
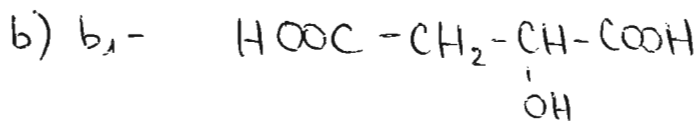
QC: 2



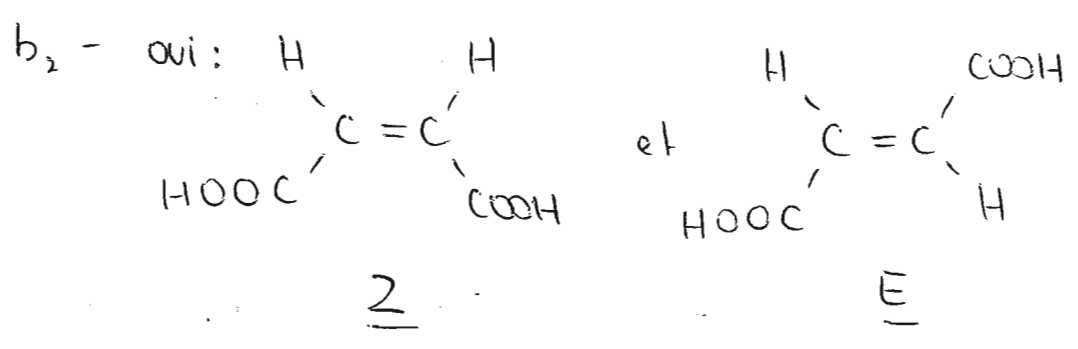
2) L'acide malique



AT: 2



= réaction d'élimination



AT: 2

AT: 2

13

II. Mécanismes réactionnels

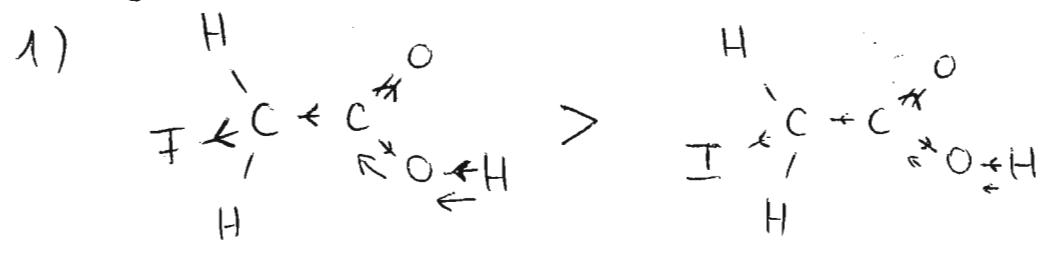
1) v. livre p. 39-40

QC: 6

2) v. livre p. 74

QC: $\frac{5}{11}$

III. Dosage d'une solution d'acide



AT: 2

F: plus électronégatif que I, donc effet I- plus important \Rightarrow ac. fluoroéthanoïque plus fort

2) a) v. courbe \Rightarrow P.E pour v(NaOH) = 12,5 ml ; pH = 8

AT: 1

b) pH au p.E = 8 ; pour un acide fort le pH au p.E = 7

AT: 1

c) v. courbe \Rightarrow au p. $\frac{1}{2}$ E pH = pKa \approx 3,2
 \Rightarrow ac. iodoéthanoïque (pKa = 3,16)

AT: 1

Examen de fin d'études secondaires 2007

Section: B et C

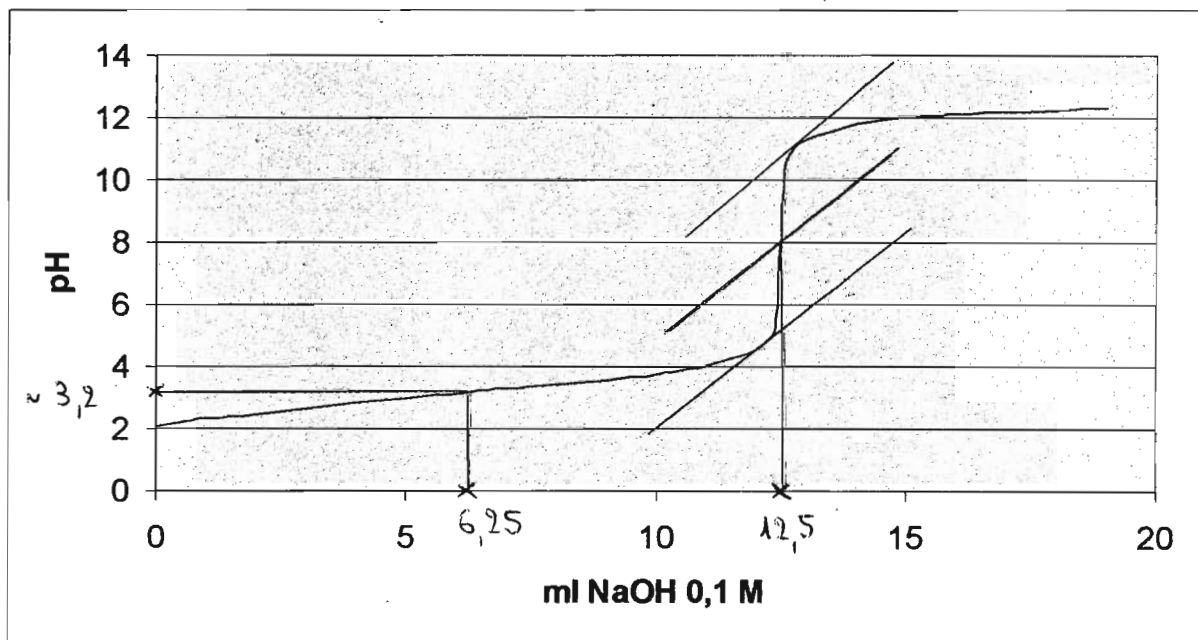
Branche: Chimie

Numéro d'ordre du candidat

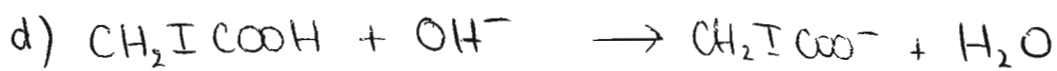
III. Dosage d'une solution d'acide (14 pts.)

L'acide fluoroéthanoïque présente un $pK_a = 2,57$ tandis que l'acide iodoéthanoïque a un $pK_a = 3,16$.

- 1) Expliquer cette différence de pK_a . (AT : 2)
- 2) Une certaine masse M de l'un de ces deux acides a été dissoute dans 200 ml d'eau (variation de volume négligeable). Afin d'identifier l'acide mis en solution et de connaître la masse M , on dose 10 ml de la solution d'acide par une solution de NaOH 0,1 M. La courbe de titrage correspondante est représentée ci-dessous :



- a) Déterminer de façon précise le point d'équivalence sur la courbe (AT : 1)
- b) En quel détail cette courbe diffère-t-elle de la courbe de dosage d'un acide fort ? (AT : 1)
- c) Identifier l'acide en vous rapportant à la courbe et expliquer votre raisonnement (AT : 1)
- d) Ecrire l'équation de protolyse qui se déroule lors du dosage de la solution acide (AT : 1)
- e) Calculer la concentration c_0 de la solution acide et en déduire la masse M introduite au départ (EN : 2)
- f) Calculer le pH du mélange au moment où l'on a ajouté 10 ml de NaOH (EN : 3)
- g) Calculer le volume de NaOH qui a été ajouté lorsque le pH vaut 12. (EN : 3)



AT: 1

$$e) c_0 \text{CH}_2\text{I COOH} = \frac{c_0 \text{NaOH} \cdot v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{CH}_2\text{I COOH}}} = \frac{0,1 \cdot 0,0125}{0,010} = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{masse } \Pi = 0,125 \cdot 0,200 \cdot \frac{\Pi_{\text{mol}}}{185,9} = 4,65 \text{ g}$$

EN: 2

f) $v(\text{NaOH}) < 12,5 \text{ ml} \Rightarrow$ sol. tampon



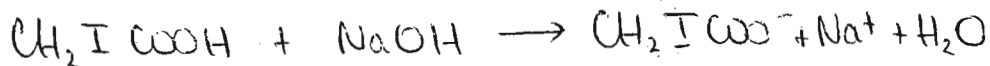
$$\begin{array}{l} n(\text{au.}) \\ \hline \end{array} \begin{array}{cc} 0,125 \cdot 0,010 & 0,1 \cdot 0,010 \\ = 1,25 \cdot 10^{-3} & = 1 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} n(\text{ap.}) \\ \hline \end{array} \begin{array}{cc} 0,25 \cdot 10^{-3} & 1 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

$$\text{pH} = 3,16 + \log \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,25 \cdot 10^{-3}} = \underline{3,76}$$

EN: 3

g) $\text{pH} > 8 \Rightarrow$ excès de NaOH \Rightarrow pH base forte



$$\begin{array}{l} n(\text{au.}) \\ \hline \end{array} \begin{array}{cc} 1,25 \cdot 10^{-3} & 0,1 \cdot x \end{array}$$

$$\begin{array}{l} n(\text{ap.}) \\ \hline \end{array} \begin{array}{cc} & 0,1x - 1,25 \cdot 10^{-3} \end{array} \quad \underbrace{1,25 \cdot 10^{-3}}_{\substack{\text{b. faible} \\ \text{à négliger}}}$$

$$\text{pOH} = -\log \frac{0,1x - 1,25 \cdot 10^{-3}}{0,010 + x}$$

$$\frac{0,1x - 1,25 \cdot 10^{-3}}{0,010 + x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,015$$

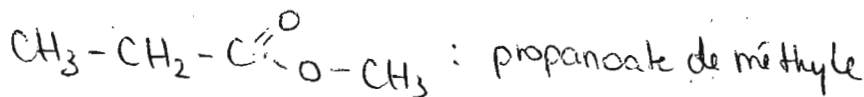
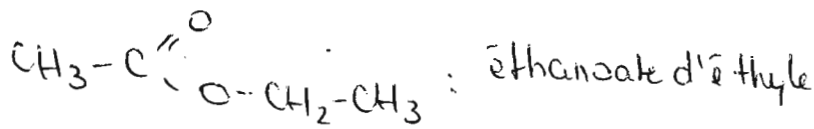
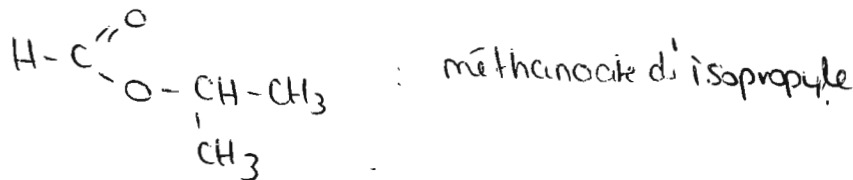
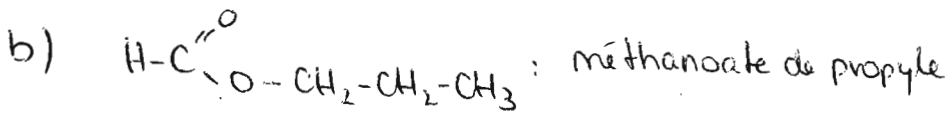
$$\Rightarrow \underline{v(\text{NaOH}) = 15 \text{ ml}}$$

EN: 3

IV. Les esters carboxyliques

1) a) $C_nH_{2n+1}-C(=O)-O-C_{n'}H_{2n'+1}$ $\%O = \frac{2 \cdot 16 \cdot 100}{2 \cdot 16 + 12 + (n+n') \cdot 12 + 2(n+n'+1) \cdot 1} = 36,4$
 $\Rightarrow n+n' = 3$

$M_{mol} = 88 \text{ g/mol} : C_4H_8O_2$



2) v. livre p. 57

3) v. livre p. 58

EN: 2

AT: 4

QC: 2

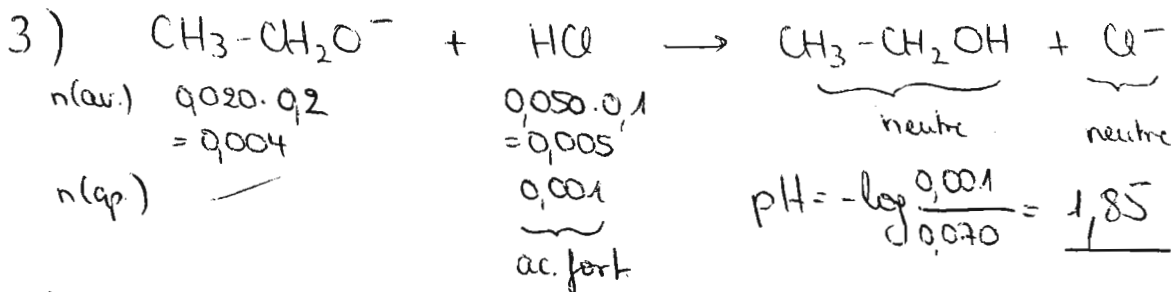
QC: 3
11

V. Calcul de pH

1) tampon : $pH = 4,75 + \log \frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{5,065 \cdot 10^{-1}} = 3,75$

avec $n_0(CH_3COO^-) = \frac{5}{98,1}$ et $n_0(CH_3COOH) = \frac{300 \cdot 1,013 \cdot 0,1}{60}$

2) ampholyte : $pH = \frac{1}{2} \cdot 7,04 + \frac{1}{2} \cdot 12,90 = 9,97$



4) $[2n(H_2O)_6]^{2+}$: ac. faible $\Rightarrow K_a = 10^{-8,96} = 1,096 \cdot 10^{-9}$

$c_0 = \frac{0,030 \cdot 0,5}{0,180} = 0,0833 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$x^2 + 1,096 \cdot 10^{-9} x - 9,13 \cdot 10^{-11} = 0 \Rightarrow x = 4,55 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pH = 5,02$

EN: 3

EN: 2

EN: 3

EN: 3

11