

Voici les points fondamentaux qu'il faut avoir en mémoire pour bien rédiger un devoir :

CONSEILS PRELIMIAIRE

- 1-Lire entièrement l'énoncé
- 2-Faire un (ou plusieurs) schéma(s)
- 3-Déterminer les formules à utiliser. Vérifier la validité de leur utilisation. Être attentif aux éventuels cas particuliers
- 4-Construire posément le raisonnement.

REDACTION

- 1-Rappeler les règles utilisées en les nommant.
- 2-Faire un schéma chaque fois que cela est possible.
- 3-Si les notations ne sont pas imposées par le texte, les préciser.
- 4-Bien expliciter les étapes du raisonnement.
- 5-Justifier le choix de la méthode utilisée.
- 6-Utiliser le vocabulaire scientifique.
- 7- Signaler lorsqu'il s'agit d'une définition.
- 8-Pousser les calculs littéraux au maximum. Un résultat littéral doit s'exprimer en fonction des données du texte ou des réponses aux questions précédentes
- 9-Encadrer le résultat littéral exigé.
- 10-Passer ensuite à l'A.N. S'ils ne sont pas indispensables, éviter les calculs numériques intermédiaires.
- 11-Souligner le résultat numérique.
- 12-Ne pas oublier l'unité du résultat. Un résultat nécessitant une unité n'a de valeur que si elle est précisée.
- 13-Respecter le bon nombre de chiffres significatifs.
- 14-Faire une phrase de conclusion après le résultat numérique présentant une critique physique du résultat.

MA



Définition Chimie Bac

Avancement	L'avancement d'une réaction noté x est le nombre de fois que la réaction a avancée depuis l'état initial. L'avancement x est exprimé en mol
Réaction totale <i>MA</i>	- Pour une réaction totale, un réactif prenant part à cette réaction est dit réactif limitant de cette réaction si sa quantité de matière devient nulle à l'état final : Réaction totale.
Réaction limitée	Pour une réaction limitée aucun des réactifs prenant part à cette réaction ne disparaît totalement en fin de réaction: Réaction limitée (partielle)
Constante d'équilibre K	A l'équilibre dynamique, la fonction des π prend une valeur constante notée K (ou $\pi_{\text{éq.dyn.}}$) appelée constante d'équilibre qui ne dépend que de la température.
Les acides	A égal pH, l'acide le plus fort correspond à la solution la moins concentrée
	A égale concentrations, l'acide le plus fort est celui dont la solution a le pH le plus faible
<i>MA</i> <i>lote</i> <i>ARIANA</i>	La dilution d'une solution acide entraîne l'augmentation de son pH
	A concentration égales plus τ_f augmente plus la force de l'acide augmente
Les bases	A égal pH, la base la plus forte correspond à la solution la moins concentrée
	A égale concentrations, la base la plus forte est celle dont la solution a le pH le plus grand
	La dilution d'une solution basique entraîne la diminution de son pH
	A concentration égales plus τ_f augmente plus la force de la base augmente
Le point d'équivalence	L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stœchiométriques
Solution tampon	Elle est caractérisée par un pH pratiquement constant pour le cas d'un ajout modéré d'eau, d'acide ou de base

MA

Cinétique Chimique

Exercice n°1 :

On se propose d'étudier la réaction modélisée par l'équation suivante :



MA

A l'origine des dates $t = 0$ s, on mélange un volume V_1 d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration C_1 et un volume $V_2 = V_1$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La couleur jaune caractéristique de diiode I_2 apparaît progressivement.

- 1) Quelle est l'observation qui montre que la transformation étudiée est lente ?
- 2) Ecrire l'équation qui modélise la réaction de dissolution de chacun des électrolytes fort KI et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans l'eau.
- 3) Dresser le tableau d'évolution du système chimique étudié en fonction de C_1 , C_2 et de l'avancement volumique y de la réaction.
- 4) On donne sur de la page annexe, à rendre avec la copie :
 - Sur la figure 1 : La courbe qui traduit l'évolution de la concentration molaire en ions iodure I^- dans le mélange au cours du temps $[\text{I}^-] = f(t)$.
 - Sur la figure 2 : La courbe qui traduit la variation de la quantité de matière en ions peroxydisulfate de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en fonction l'avancement x de la transformation $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = f(x)$.
 - a- Montrer que la transformation étudiée est totale et que l'un des réactifs est en excès.
 - b- Déterminer la quantité de matière initiale $n_0(\text{I}^-)$. En déduire C_1 .
 - c- Calculer l'avancement final x_f de la réaction. Déduire alors la valeur de l'échelle a.
 - d- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur.
- 5) a- Définir la vitesse d'une réaction chimique et établir son expression en fonction de la concentration molaire en ions iodure $[\text{I}^-]$.

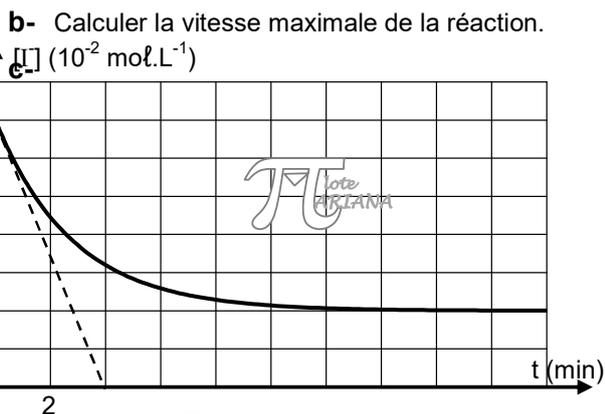


Figure 1

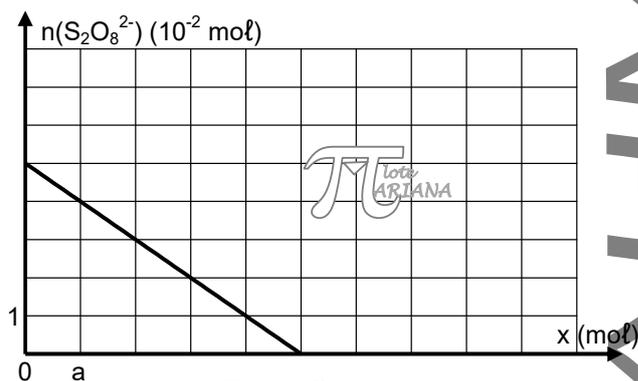


Figure 2

Exercice n°2 :

L'ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peut oxyder lentement l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu acide. L'équation de la réaction totale s'écrit :

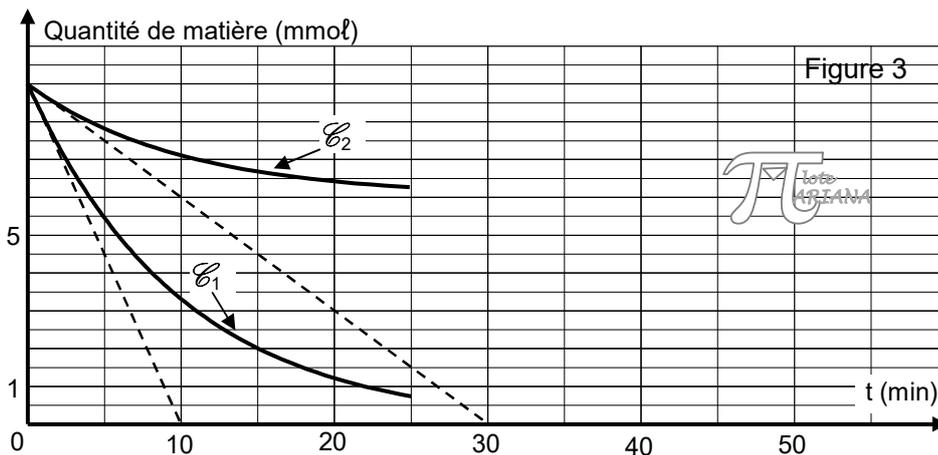


Où a est un entier supérieur à 1. Dans le but de faire une étude cinétique de cette réaction on prépare, à l'instant $t = 0$ s, pris comme origine des dates un mélange de volume $V = 80 \text{ mL}$ contenant initialement $n_0 \text{ mol}$ d'ion bichromate, $n_0 \text{ mol}$ d'acide oxalique et un excès d'acide sulfurique.

MAHMOUDI - A

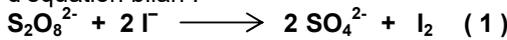
Le suivi cinétique de la réaction a permis de tracer les courbes C₁ et C₂ de la figure 3, traduisant les variations des quantités de matière de Cr₂O₇²⁻ et H₂C₂O₄ en fonction du temps.

- 1) Définir les termes suivants : avancement d'une réaction, temps de demi-réaction.
- 2) Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction.
- 3) a- Déterminer la valeur de n₀.
b- Quel est le réactif limitant ? Justifier.
- 4) Montrer que la courbe C₁ correspond à la variation de la quantité de matière de H₂C₂O₄.
- 5) a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.
b- Etablir l'expression de cette vitesse en fonction de n(H₂C₂O₄). En déduire son expression en fonction de n(Cr₂O₇²⁻).
- 6) En exploitant les courbes de la figure 3 :
a- La valeur de la vitesse maximale de la réaction.
b- Les valeurs des coefficients stoechiométriques a, b et c.
- 7) a- Déterminer l'avancement final de la réaction. Déduire la composition finale du mélange réactionnel
b- Compléter, sur la figure 3, l'allure des deux courbes C₁ et C₂ sachant l'état final est atteint au bout de 50 min.



Exercice n°3 :

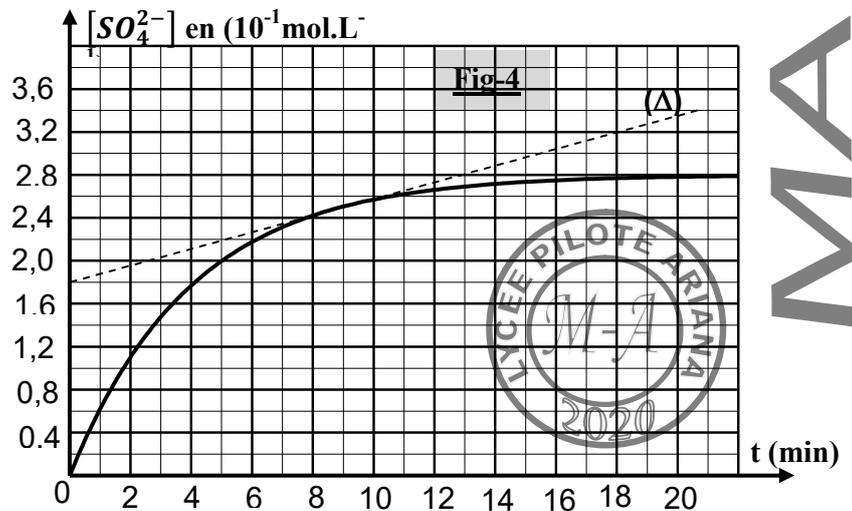
Les ions peroxydisulfate S₂O₈²⁻ oxydent les ions iodure I⁻ selon la réaction lente et **totale** d'équation bilan :



A la date t = 0, et à une température fixe, on mélange dans un bécher :

- un volume V₁ = 60 ml d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium Na₂S₂O₈ de concentration molaire C₁ = 0,4 mol.L⁻¹
- un volume V₂ = 40 ml d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C₂

La courbe correspondant à la concentration en ions sulfate SO₄²⁻ formé en fonction du temps est représentée sur **la figure-4**



1°) Sachant que le mélange réactionnel est homogène et le déroulement de la réaction se fait à volume constante.

(Δ) : Tangente à la courbe à la date t₁

- a-Définir l'avancement volumique d'une réaction chimique.
- b-Dresser le tableau d'avancement volumique d'évolution du système chimique réalisé.
- 2°) A la date $t_1 = 10 \text{ min}$ le mélange réactionnel présente $n_1(I^-) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 - a- Calculer à cette date, la concentration molaire des ions I^- .
 - b- Déterminer en utilisant le graphe l'avancement volumique y_1 de la réaction étudiée à la date t_1 .
 - c- Montrer que l'expression de C_2 s'écrit : $C_2 = 2,5 ([I^-]_{t_1} + 2y_1)$. Déduire sa valeur
- 3°) a- Vérifier que l'ion I^- est le réactif limitant.
- b-Déterminer l'avancement volumique final y_f
- 4°) Définir le temps de demi- réaction et déduire sa valeur.
- 5°) a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.
- b-Montrer que cette vitesse s'écrit : $V(t) = \frac{v_T}{2} \left(\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} \right)$ et calculer sa valeur à la date $t_1 = 10 \text{ min}$.
- c-Comment évolue la vitesse instantanée de la réaction ? Justifier

Exercice n°4 :

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction lente et **totale** d'équation bilan :



A la date $t = 0$, et à une température fixe, on mélange dans un bécher :

- un volume $V_1 = 200 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_1
- un volume $V_2 = 300 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de

concentration molaire $C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

La courbe correspondant à la concentration en ions iodure I^- en fonction du temps est représentée sur **la figure-5-**

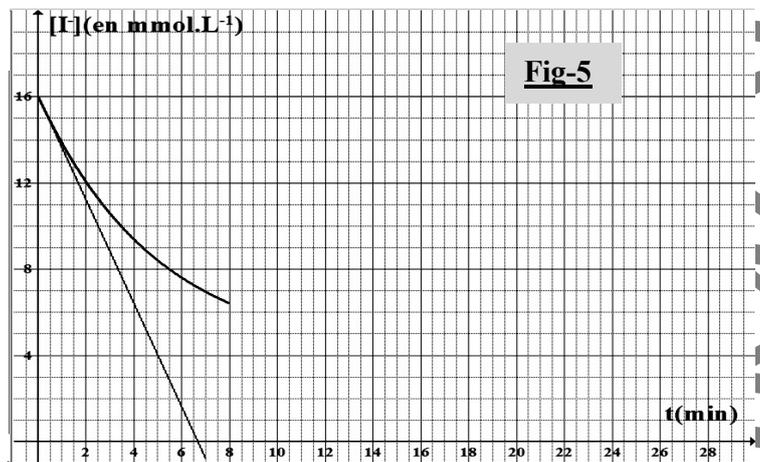


Fig-5

- 1°) Déterminer la quantité de matière initiale $n_0(I^-)$ dans le mélange et déduire la valeur de C_1
- 2°) a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
 - b- Déterminer le réactif limitant. En déduire l'avancement final x_f .
- 3°) a- Définir la vitesse de la réaction à un instant t
 - b-Montrer que cette vitesse s'écrit : $V(t) = -\frac{v_T}{2} \left(\frac{d[I^-]}{dt} \right)$ et calculer sa valeur maximale avec $v_T = V_1 + V_2$.
- 4°) a- Calculer $[I^-]_{t_{1/2}}$, à l'instant $t = t_{1/2}$
 - b-Déterminer graphiquement $t_{1/2}$ (temps de demi-réaction)

5°) Sachant que l'état final est atteinte au bout d'une durée $t_f = 24 \text{ min}$, compléter l'allure de la courbe $[I^-] = f(t)$ en faisant le calcul nécessaire.

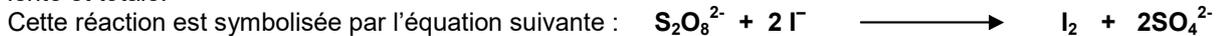
6°) A l'instant $t_1 = 5,5 \text{ min}$ on prélève un volume $V_p = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel que l'on refroidit dans l'eau glacée puis on dose la quantité de diode formé à cet instant par une solution S de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- a- Décrire le mode opératoire pour réaliser ce dosage, préciser comment on peut-reconnaitre le point d'équivalence ?
- b-Quel est le rôle de l'eau glacée.
- c-Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au cours de ce dosage.
- d-En utilisant la courbe, déterminer $[I^-]_{t_1}$.
- e-Déterminer le volume V_0 de (S) ajouté pour atteindre l'équivalence.

Exercice n°5 :

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant $t=0$, un volume $V_1=150 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2=50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration molaire C_2 .

La réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$, qui se produit dans ce mélange homogénéisé, est lente et totale.



Par une méthode expérimentale appropriée, on suit :

-L'évolution au cours du temps de l'avancement x de la



réaction qui se produit dans le mélange. On obtient la courbe $x=f(t)$ de la **figure-6** ;

--L'évolution au cours du temps de la quantité de matière $n(I^-)$

dans Γ dans le mélange. On obtient la courbe $n(I^-) = g(t)$ de la **figure-7**-

1°) Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, des ions I^- et des ions $S_2O_8^{2-}$ dans le mélange à $t=0$.

2°) a- En exploitant les deux courbes :
- déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction ;
- justifier qu'il n'est pas le réactif limitant

b- déduire les valeurs n_{01} et n_{02}

3°) Déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .

4°) Déterminer la valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$.

5°) On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S_2) qui devient

C'_2 , de façon que le mélange à $t=0$ soit réalisé dans les proportions stœchiométriques. Déterminer la valeur de C'_2 .

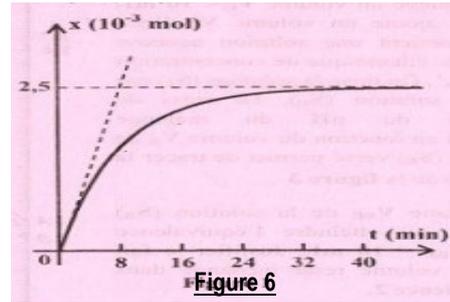


Figure 6

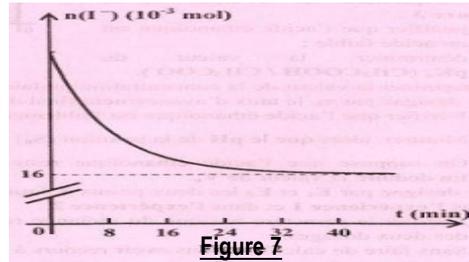
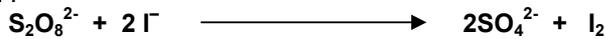


Figure 7

Exercice n°6 :

On effectue le suivi cinétique d'une transformation lente est supposée totale, mettant en jeu la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. Cette réaction est modélisée par l'équation :



1°) A l'instant $t=0$, on mélange une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI, de volume V et de concentration C_1 avec une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de même volume V et de concentration C_2 .

Par une procédure expérimentale convenable, on suit l'évolution des quantités de matière en ions I^- et en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction de l'avancement x de la réaction.

Les résultats expérimentaux ont permis de tracer les courbes (a) et (b) de la **figure 8**

- a- Dresser le tableau descriptif d'avancement x de la réaction chimique.
- b- Montrer que la courbe (a) correspond à l'évolution de la quantité de matière en ions I^- en fonction de l'avancement x .

2°) En exploitant les courbes (a) et (b) :

- a- Justifier que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant et déduire l'avancement final x_f de la réaction.
- b- Déduire les quantités de matière initiales des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ notés respectivement n_{01} et n_{02} .

3°) A l'aide d'un dispositif approprié, on trace la courbe de la **figure 9** qui représente l'évolution de la quantité de matière $n(I^-)$ au cours du temps.

- a- Montrer que la vitesse de la réaction chimique étudiée peut se mettre sous la forme : $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$
- b- Déterminer graphiquement la valeur maximale de cette vitesse.
- c- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique mis en jeu.

Exercice n°7 :

L'oxydation des ions iodures I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 , en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante:

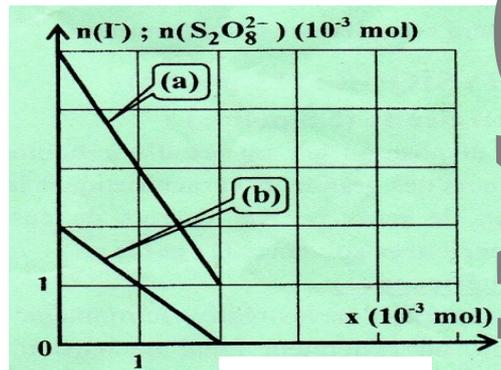


Figure-8-

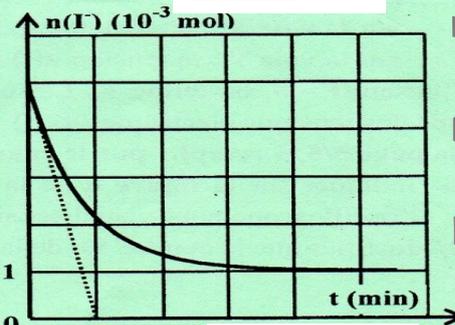


Figure-9-



Dans un bécher, on mélange à l'instant $t=0$, un volume $V_1=100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_1 , avec un volume $V_2=100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium KI de concentration $C_2=0,1\text{mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume.

Par une méthode expérimentale convenable, on suit l'évolution de l'avancement volumique y de la réaction en fonction du temps. On obtient la courbe $y=f(t)$ de la figure 10.

MA

1°) les concentrations initiales des réactifs H_2O_2 et I^- dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\text{I}^-]_0$.

- Calculer $[\text{I}^-]_0$.
- Exprimer $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ en fonction de C_1, V_1 et V_2 .
- Dresser le tableau descriptif en y , de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

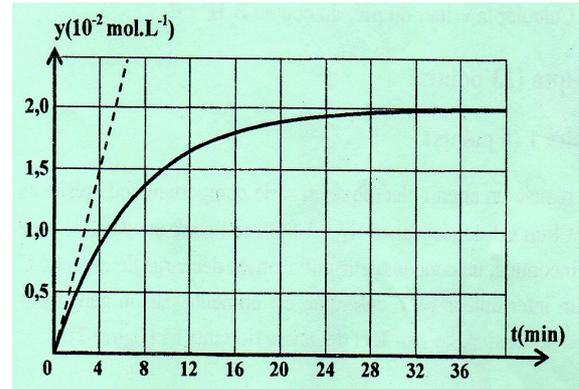
2°) a- En exploitant la courbe de la figure 2, déterminer les concentrations finales $[\text{I}_2]_f$ et $[\text{I}^-]_f$.

- Justifier que H_2O_2 est le réactif limitant de la réaction.
- En déduire la valeur de C_1 .

3°) Déterminer graphiquement, à l'instant $t=0$, la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.

4°) On refait l'expérience précédente mais en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration $C_1'=0,05\text{mol.L}^{-1}$.

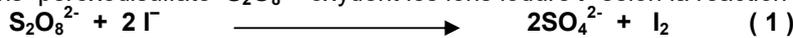
Préciser en le justifiant, si l'avancement volumique final y_f est modifié ou non. Dans l'affirmative calculer sa nouvelle valeur.



Exercice n°8 :

MA

Les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction lente et totale d'équation bilan :



A la date $t = 0\text{s}$, et à une température fixe, on mélange dans un bécher :

- un volume $V_1 = 50\text{ml}$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration molaire $C_1 = 0,05\text{mol.L}^{-1}$

- un volume $V_2 = 50\text{ml}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_2

L'étude cinétique de la réaction précédente permet de tracer les courbes $n=f(x)$ représentées sur la figure-11-

- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- Identifier chacune des quatre courbes en justifiant la réponse.
- Déterminer la concentration C_2 de la solution d'iodure de potassium.
- Déterminer par deux méthodes le réactif limitant.
- Trouver la composition du mélange lorsque l'avancement de la réaction vaut $1,25\text{mmol}$.
- Sachant que cet avancement est obtenu à l'instant de date $t=10\text{min}$. Que représente cette date

MA

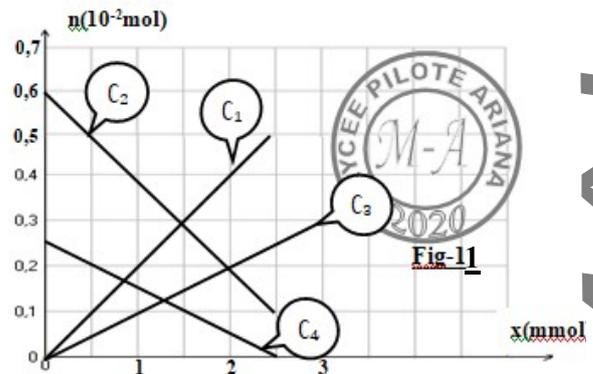


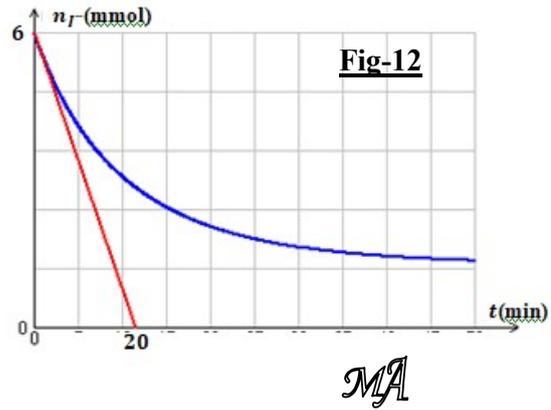
Fig-11

II- Pour déterminer la concentration de I_2 dans le mélange on dose à différents instants des prélèvements de volume $V_0=10\text{mL}$ par une solution S' de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C=0,2\text{mol.L}^{-1}$.

L'étude expérimentale permet de tracer la courbe $n_{\text{I}^-} = f(t)$ figure-12-

- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- Déterminer le volume V nécessaire pour doser un prélèvement à l'état final de la réaction.
- a-Définir la vitesse instantanée de la réaction

- b-Exprimer cette vitesse en fonction du nombre de moles de I⁻.
- c-Déterminer graphiquement la plus grande valeur de cette vitesse
- c-Déterminer graphiquement l'instant ou la vitesse de la réaction est égale à la moitié de sa valeur maximale, indiquer la méthode utilisé.
- d-Comment varie la vitesse de cette réaction au cours du temps.



Exercice n°9 :



MA

L'oxydation des ions iodure I⁻ par les ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻ est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange, à l'instant t = 0 s, un volume V₁ = 40 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C₁ = 0,20 mol.L⁻¹, avec un volume V₂ = 40 mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium K₂S₂O₈ de concentration molaire C₂ = 0,05 mol.L⁻¹. Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode I₂ au cours du temps.

- 1) Déterminer les quantités initiales des ions I⁻ et S₂O₈²⁻ dans le mélange, notées respectivement n₀₁ et n₀₂.
- 2) a- Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.
b- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.
c- En déduire la valeur de l'avancement maximal x_m de la réaction.

3) Les résultats expérimentaux obtenus pendant les cinquante premières minutes ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps : x = f(t). (Fig.1).

a- Montrer, à l'aide du graphique, qu'à l'instant t₁ = 30 min, la réaction n'est pas terminée.

b- Donner la composition du système chimique à l'instant t₁ = 30 min.

c- Déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à l'instant t = 0 s.

4) On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire C'₁ = 0,40 mol.L⁻¹. Préciser en le justifiant, si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :

- la vitesse de la réaction à l'instant t = 0 s,
- l'avancement maximal de la réaction.

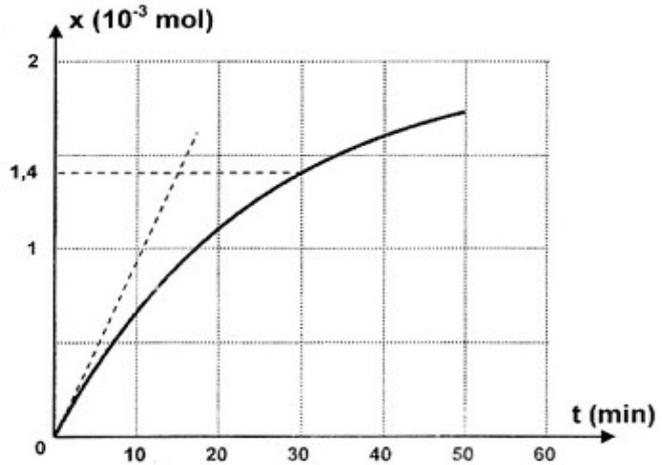


Fig.1

Equilibre Chimique

Exercice n°1 :

A un instant de date t = 0, on introduit dans un erlenmeyer, un volume V₁ = 50 mL d'acide éthanóique C₂H₄O₂ et un volume V₂ de méthanol CH₃OH. On ajoute à ce mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on le maintient durant toute l'expérience à une température constante θ = 60°C
On donne : Masse volumique de l'eau ρ_{eau} = 1g.cm⁻³

Réactif	Acide éthanóique	Méthanol
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	60	32
Densité	1,08	0,8

- 1/ a) Vérifier que le mélange renferme initialement 0,9 moles d'acide éthanóique.
b) Calculer le volume V₂ pour que le mélange initial soit équimolaire.
- 2/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système relatif à l'avancement x de la réaction.



3/-a)- En appliquant la loi d'action de masse montrer que dans le cas d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool la constante d'équilibre peut s'écrire en fonction du taux d'avancement final τ_f sous la forme :

$$K = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$$

- b) Sachant que $K = 4$, déterminer la valeur de τ_f .
 c) Dédire la composition du mélange à l'équilibre.

4/-a) A un instant de date t_1 , on ajoute au mélange obtenu à l'équilibre **0,1 mole** d'acide éthanoïque et **0,4 mole** d'eau .Préciser, en le justifiant, si à cette date, le système est en état d'équilibre ? Si non, préciser dans quel sens évolue -t-il spontanément ?

- b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

MA

Exercice n°2 :

En voulant préparer au laboratoire un ester (E), on procède comme suit : on réalise un mélange de **0,2 mol** de propan-1-ol et de **0,5 mol** d'acide méthanoïque et on lui ajoute avec précaution quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Puis, on divise le mélange en petits volumes égaux que l'on verse dans une série de tubes à essais identiques. Par la suite, on ferme chaque tube par un bouchon troué muni d'un tube effilé. Juste après, à un instant t_0 choisi comme origine des temps ($t_0 = 0$), on plonge tous les tubes dans un bain-marie maintenu à une température égale à **80°C** et on suit l'évolution du système par des dosages successifs de l'acide restant dans les différents tubes dégagés du bain-marie à des instants convenablement choisis. Les mesures faites ont permis de tracer la courbe (C) représentant l'évolution du nombre n de moles d'ester (E) au cours du temps (Fig.1).

- Préciser le rôle :
 - de l'acide sulfurique concentré ajouté au mélange,
 - du tube effilé.
- Déterminer graphiquement le nombre de moles d'ester obtenu à la fin de la réaction.
- Relever du graphique (C) deux propriétés caractéristiques de la réaction d'estérification. Justifier la réponse.
 - Calculer sa constante d'équilibre.

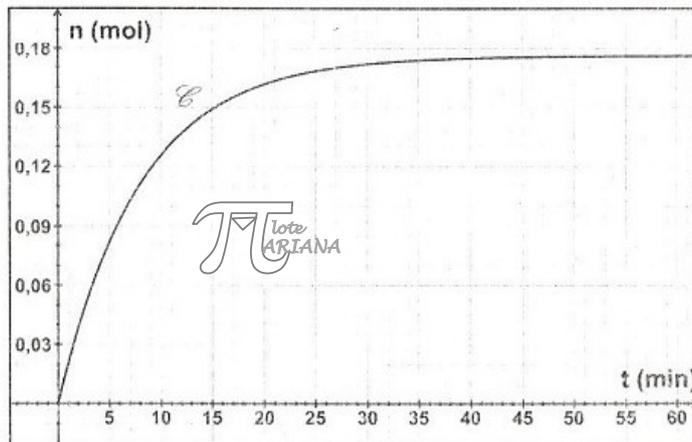


Fig.1

- Afin de modifier le nombre de moles d'ester (E) obtenues à l'équilibre, un groupe d'élèves propose d'agir sur le nombre de gouttes d'acide sulfurique concentré à ajouter au mélange initial, tandis qu'un autre groupe opte pour la modification de la quantité d'acide méthanoïque à mélanger avec les **0,2 mol** de propan-1-ol.

Préciser en le justifiant :

- la proposition convenable,
- le sens de la modification à faire si l'on désire aboutir à une augmentation du nombre de moles d'ester (E).

Exercice n°3 :

On se propose d'étudier la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Cette réaction est modélisée par l'équation suivante :



Une étude expérimentale réalisée sur des échantillons comportant chacun $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol et $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque, a permis de déterminer l'avancement final x_f de la réaction, $x_f = 11,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
 - Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction d'estérification.

MA

π love ARIANA

- c- En déduire le taux d'avancement final τ_f de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ? Justifier.
- 2) a- Déterminer la composition molaire du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.
 b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification.
- 3) Dans les mêmes conditions expérimentales, on refait l'étude précédente, mais avec un mélange composé initialement de $34,4 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol et $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanóique. Dire, en le justifiant, si les affirmations ci-dessous sont vraies ou fausses.
- **Affirmation 1** : le taux d'avancement final τ_f de la réaction reste inchangé.
 - **Affirmation 2** : la valeur de la constante d'équilibre K augmente.

Exercice n°4 :

Afin d'étudier expérimentalement la réaction d'estérification, on réalise un mélange équimolaire formé d'un monoacide carboxylique (A) et d'un alcool primaire (B), en phase liquide, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dont on négligera le volume. Le mélange est réparti en des échantillons identiques dans des tubes à essai surmontés chacun d'un réfrigérant à air. Chaque échantillon contient initialement n_0 mol de (B).

A l'instant initial $t=0$ pris comme origine des temps, on place les tubes à essai dans un bain-marie porté à une température θ convenable. A des instants successifs t , on retire un des tubes chauffés et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer placé dans un bain d'eau glacée.

On dose, à chaque fois, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C_B=2\text{mol.L}^{-1}$

les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 1** qui représente l'évolution de V_{BE} en fonction du temps, où V_{BE} désigne le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence du dosage de l'acide carboxylique restant à l'instant t .

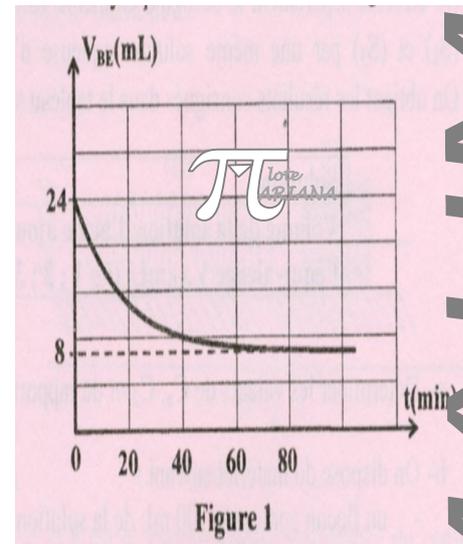


Figure 1

- 1°) a- Indiquer le rôle du réfrigérant à air surmontant le tube à essai.
 b- Expliquer pourquoi l'erlenmeyer est placé dans un bain d'eau glacée.
 c- En exploitant la courbe de la **figure 1** ; déterminer la valeur de n_0 .
- 2°) on désigne par n_E le nombre de mole d'ester (E) formé, à l'instant t , dans un tube à essai.
- a- Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction d'estérification.
 b- Exprimer n_E en fonction de n_0 , C_B et V_{BE} .
 c- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction d'estérification. En déduire une caractéristique de cette réaction.
- 3°) Montrer que la fonction des concentrations π relative à cette réaction s'écrit : $\pi = \left(\frac{n_0}{C_B \cdot V_{BE}} - 1\right)^2$
 Calculer sa valeur à l'équilibre chimique.
- 4°) On reprend l'expérience précédente, à la même température. a l'instant $t=0$, chaque tube à essai contient un mélange non équimolaire formé de n_0 mol de l'acide carboxylique (A) et a mol de l'alcool primaire (B),



avec $a > n_0$. Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence lorsque l'équilibre chimique est atteint devient $V'_{BE} < 8 \text{ mL}$

- a- Préciser, en le justifiant, si le nouveau taux d'avancement final τ'_f de la réaction devient inférieur ou supérieur à τ_f (calculé à la question 2) c-)
- b- Dédire l'intérêt pratique du choix d'un mélange initial non équimolaire.

MA

Exercice n°5 :

On prépare dans deux erlenmeyers propres et secs à l'instant $t=0s$ deux mélanges homogènes (A) et (B) identiques et équimolaires formés d'acide méthanoïque (HCO_2H), d'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) et de quelques gouttes d'acide sulfurique

concentré, pris comme catalyseur, immédiatement après on place :

- L'erlenmeyer contenant le mélange (A) dans un bain d'eau glacée.
- L'erlenmeyer contenant le mélange (B) dans un bain porté à une température constante de 50°C , après l'avoir équipé d'un réfrigérant à air.

Lotz ARIANA

A l'instant $t_1 = 10\text{min}$, la moitié du volume du mélange est retirée du bain d'eau glacée et immédiatement dosée par une solution aqueuse (S_B) de soude (NaOH) de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié. Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_{1A} = 15\text{mL}$.

A l'instant $t_2 = 20\text{min}$, on retire du bain d'eau glacée, l'autre moitié du mélange (A) et on refait la même expérience précédente de dosage. Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_{2A} = 15\text{mL}$.

Le mélange (B) est le siège d'une réaction chimique qui atteint l'état d'équilibre à l'instant t_3 , moment à partir duquel le mélange obtenu est dosé par la même solution (S_B). Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_B = 10\text{mL}$.

Pour chacun des dosages, on supposera négligeable la quantité d'ions H_3O^+ provenant de l'acide sulfurique devant celle provenant de l'acide méthanoïque.

1°) Donner le nom de la réaction qui apparaît dans le mélange (B) avant d'atteindre l'équilibre et préciser les propriétés qui la caractérisent.

2°) a- Justifier le résultat expérimental $V_{1A} = V_{2A}$, bien que $t_1 \neq t_2$.

b- Montrer que la quantité de matière initial n_0 d'alcool dans le mélange (B) est $n_0 = 3.10^{-2} \text{ mol}$.

3°) a- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction qui se produit dans le mélange (B).

b- Préciser la propriété caractéristique, de la réaction qui se produit dans le mélange (B), qui est confirmé par la valeur trouvée de τ_f

4°) Dans le but d'augmenter expérimentalement la valeur de τ_f pour le mélange (B), préciser, en le justifiant, si chacun des cas suivants y convient :

a- augmenter la quantité de l'acide sulfurique.

b- éliminer, par un moyen approprié, la quantité d'eau au fur et à mesure qu'elle se forme.

Exercice n°6 :

Pour préparer l'éthanoate de butyle, ester au parfum de banane, on réalise un mélange équimolaire contenant $a = 9,31.10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanoïque (A) et $a = 9,31.10^{-2} \text{ mol}$ de butan-1-ol.

1°) Ecrire l'équation de la réaction mis en jeu, en utilisant les formules semi-développées.

2°) Dresser le tableau d'avancement correspondant.

3°) Au mélange réalisé on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis il est réparti sur 7 tubes à essai scellés (muni de tubes capillaires) et en fin porté à une température de 60°C à l'origine des dates.

A une date t précise le tube considéré est refroidi par l'eau glacée puis doser par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Pour quelle raison les tubes sont-ils scellés ?

b- Exprimer à une date t l'avancement x en fonction a, C_B , et V_{BE} (volume de la base ajouté à l'équivalence).

c- Définir le taux d'avancement de la réaction.

d- Montrer que le taux d'avancement, à une date t , peut s'exprimer par $\tau = 75.10^{-3} [V_{BE}(t=0) - V_{BE}(t)]$ (volume en mL)

4°) On obtient le tableau suivant :

t(min)	0	6	15	20	30	45	60
τ	0	0,44	0,58	0,64	0,67	0,67	0,67

a) A partir du tableau précédent déduire :

- Le taux d'avancement final.
- Deux caractères de la réaction d'estérification.



- b) Enoncer la loi d'action de masse. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de τ_f puis calculer sa valeur.
 - c) Déterminer le volume V_{BE} de la solution de soude versé à la date $t=30\text{min}$, puis donner la composition du mélange à cette date.
 - d) Au système précédent, à l'état d'équilibre, on ajoute **0,05 mol** d'eau et **0,05 mol** d'ester.
 - Préciser en le justifiant le sens d'évolution du système.
 - Déterminer la composition du système lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint.
- 5°) Dans le but de faire varier expérimentalement la valeur de **K**, préciser, en le justifiant, si chacun des cas suivants y convient :
- a-Augmenter la température du milieu réactionnel
 - b-Utiliser initialement 3moles de A et 1 mol de B
 - c-Eliminer une partie de l'ester au fur et à mesure qu'il se forme
 - d-Utiliser de butan-2-ol au lieu de butan-1-ol

MA

Exercice n°7 :

<< L'odeur d'un Parfum fruité >>

L'éthanoate de méthyle est un ester; liquide, incolore et volatil, d'odeur fruitée suave, utilisé dans l'industrie des parfums, dans la fabrication de cuirs artificiels, dans les préparations de peintures et dans la synthèse organique. Ce composé est préparé à partir de l'acide éthanoïque pur (CH_3COOH) et de méthanol pur (CH_3OH) par une réaction d'estérification.

On donne : - Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

Composé	Acide éthanoïque	Méthanol
Masse molaire (g.mol^{-1})	60	32
Densité	1,05	0,791

On considérera que les quatre espèces chimiques sont dans la même phase. On introduit dans un ballon **34,3 mL** d'acide éthanoïque et **36,4 mL** de méthanol et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant 90 min, temps suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre.

La quantité d'éthanoate de méthyle obtenu finalement est : $n_{(\text{ester})} = 0,47 \text{ mol}$

- 1°) Déterminer la composition molaire du mélange initial
 - 2°) a-Ecrire l'équation de la réaction d'estérification en utilisant les formules semi-développées.
 - b-Dresser le tableau d'avancement molaire de cette réaction
 - 3°) a-Déterminer l'avancement maximal x_{max}
 - b- Sachant que pour doser l'acide restant dans un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ du mélange à l'état d'équilibre, il faut verser un volume $V_B = 9,2 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer l'avancement final x_f de la réaction dans le mélange.
- (On suppose que le volume total V du mélange reste inchangé)
- c- En déduire la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction. Conclure
 - 4°) Exprimer la constante d'équilibre **K** en fonction de τ_f et calculer sa valeur.

MA

MA
Lote
ARIANA

Exercice n°8 :

On se propose d'étudier la réaction d'estérification. Pour cela on mélange dans un bécher un volume V_1 d'acide carboxylique (A), un volume V_2 d'alcool (B), et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. L'équation associée à la réaction modélisant la synthèse de l'ester (E) s'écrit :



Le mélange (M) est réparti dans **10 tubes** à essai numérotés de **1 à 10** renfermant chacun n_0 moles d'acide carboxylique (A) et n_0 moles d'alcool (B). On surmonte neuf tubes d'un réfrigérant à air et on les places simultanément dans un bain marie à **80°C** et on déclenche le chronomètre. On dose à des dates bien déterminées, l'acide carboxylique restant dans chaque tube par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphthaléine. Avant chaque dosage on plonge le tube dans un bain d'eau glacée. Les résultats des dosages successifs de la quantité d'acide carboxylique restant ont permis de tracer la courbe d'évolution du volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence (Figure -1-).

- 1°) Identifier par leurs formules semi-développées l'acide (A) et l'alcool (B).
- 2°) a-Quel est le rôle du tube réfrigérant ?
 - b-Citer les caractères de la réaction d'estérification.



3°) a- Dresser le tableau descriptif, en x, de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée, qui se produit dans chaque tube.

b- On note V_0 et V les volumes d'hydroxyde de sodium versés respectivement aux instants de dates 0 et t . Montrer que le taux d'avancement de la réaction τ

à un instant t quelconque s'écrit : $\tau = 1 - \frac{V}{V_0}$

c-Déduire que la fonction des concentrations de cette réaction se met sous la forme : $\pi = \left(\frac{V_0}{V} - 1\right)^2$.

d- Enoncer la loi d'action de masse

4°) a-Montrer que le taux d'avancement final est $\tau_f = \frac{2}{3}$.

b-Déterminer la constante d'équilibre K relative à l'estérification.

5°) On refait la même expérience a une température $T \leq 80^\circ\text{C}$, le taux d'avancement final de la réaction étudiée est-il inférieur, supérieur ou égal à $\frac{2}{3}$? Justifier.

6°) Le tube à essai n°10 est retiré du bain marie à un instant de date t . Le volume d'hydroxyde de sodium versé pour doser le contenu de ce tube est $V=4,5\text{mL}$ et la fonction des concentrations est $\pi_1=1$.

a-Déterminer V_0 et déduire n_0 .

b-Déterminer la composition d'un tube à l'équilibre.

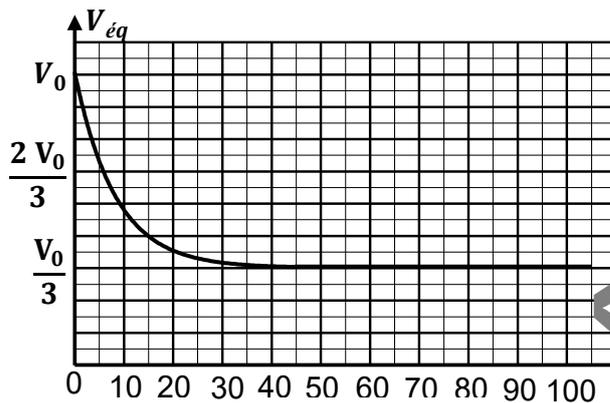


Figure-1-

Exercice n°9 :

On se propose d'étudier la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer (III) de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de couleur rouge. En solution aqueuse, des ions ferrique Fe^{3+} réagissant avec des ions thiocyanate SCN^- selon l'équation :



A un volume $V=10\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'ions ferrique Fe^{3+} de concentration $C=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$, on ajoute un même volume V d'une solution aqueuse d'ions thiocyanate à la même concentration C . A la température T_1 il s'établit un équilibre E_1 dans lequel la concentration des ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$ est $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f = 3.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

1°) a-Dresser le tableau descriptif, en y, de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

b-Calculer τ_{f1} le taux d'avancement final de la réaction.

c-Déterminer la composition molaire finale du mélange.

d-Montrer que la constante d'équilibre K relative à l'équation de cette réaction s'écrit sous la forme

$$K = 20 \frac{\tau_{f1}}{(1-\tau_{f1})^2} \text{ . Vérifier que } K = 75.$$

2°) On refait la même expérience que 1°) mais à une température T_2 ; il s'établit un nouvel état d'équilibre E_2 où le nombre de moles total de tous les constituants est $n_T=15.10^{-4}\text{ mol}$.

a- Déterminer la nouvelle valeur du taux d'avancement final τ_{f2} de la réaction.

b- Déduire dans quel sens évolue le système pris à l'équilibre E_1 quand on ramène sa température à T_2 .

3°) On répartit équitablement le système S obtenu à l'équilibre E_1 dans deux fioles jaugées (F_1) et (F_2) dont la contenance de chacune est de $V_s=50\text{mL}$.

a- Dans la fiole (F_1), on ajoute une faible quantité de nitrate de fer (III)($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) solide, sans variation sensible du volume du mélange réactionnel, on obtient alors un système S_1 .

Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système S_1 avant d'atteindre l'équilibre chimique.

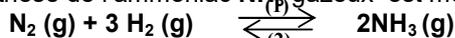
b- Dans la fiole (F_2), on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on obtient un système S_2 .

b₁ - Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système S_2 avant d'atteindre l'équilibre chimique.

b₂ - Déterminer la composition molaire de S_2 en ions Fe^{3+} , SCN^- et $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ à l'équilibre chimique.

Exercice n°10 :

La synthèse de l'ammoniac NH_3 gazeux est modélisée par l'équation chimique suivante :



A une température θ_1 et sous une pression P maintenue constante, on réalise une expérience en mélangeant n mol de diazote N_2 et n mol de dihydrogène H_2 . A l'équilibre il se forme $0,2\text{mol}$ d'ammoniac NH_3 .

1) Dresser le tableau descriptif d'avancement noté x , relatif à la réaction de synthèse de l'ammoniac.

2) A la température θ_1 , la quantité totale de gaz à l'équilibre est $n_{T_1} = 2,2 \text{ mol}$.

On note x_{f_1} l'avancement final de la réaction à cette température.

a- Montrer que $x_{f_1} = n - \frac{n_{T_1}}{2}$.

b- Déterminer la valeur de n .

3) a- Montrer que le dihydrogène H_2 est le réactif limitant.

b- Déterminer, à la température θ_1 , le taux d'avancement final τ_{f_1} de la réaction.

MA

Exercice n°11 : Etude de texte scientifique

La menthe poivrée, calmante (maux de tête, coup de soleil) mais aussi stimulante, digestive et antiseptique est bien connue pour ses bienfaits depuis des siècles.

Utilisée en parfumerie, son huile essentielle contient un ester très odorant: l'éthanoate de menthyle que l'on peut synthétiser en laboratoire, à partir de menthol et d'un acide carboxylique.

Le menthol a pour formule brute: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$

1/- A quelle famille chimique appartient le menthol.

2/- Donner le nom et la formule semi développée de l'acide carboxylique qui, par réaction avec le menthol, permet de synthétiser l'éthanoate de menthyle.

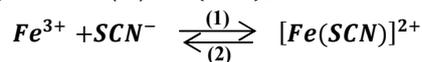
3/- Comment appelle-t-on cette réaction de synthèse. Enumérer ces caractères.

Antiseptique : qui prévient l'infection

D'après Encyclopédie des sciences 2005

Exercice n°12 :

A 25°C , les ions ferriques Fe^{3+} réagissent avec les ions thiocyanates SCN^- pour donner les ions thiocyanatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Cette réaction chimique est modélisée par l'équation :



MA

Lotte ARIANA

A une température constante et à l'instant de date $t=0$ pris comme origine des temps, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentration molaire $C_1 = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de thiocyanate de potassium KSCN de concentration molaire $C_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient alors un système S de volume total V qu'on supposera égal à $V_1 + V_2$.

Par une méthode appropriée, on détermine la quantité d'ions complexes $n_{\text{FeSCN}^{2+}}$ dans le système S à l'équilibre chimique, on obtient $(n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{\text{eq}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

1°) a- Vérifier que les quantités de matière en ions Fe^{3+} et SCN^- dans le système S à l'instant $t=0$ ont la même valeur n_0 que l'on calculera

b- Montrer que la constante d'équilibre K relative à l'équation de cette réaction est : $K = \frac{V \cdot \tau_f}{n_0(1-\tau_f)^2}$; où τ_f représente son taux d'avancement final. Calculer la valeur de K .

2°) on répartit équitablement le système S obtenu à l'équilibre dans deux fioles jaugées (F_1) et (F_2) dont la contenance de chacune est de 100 mL .

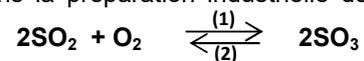
a- Dans la fiole (F_1), on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on obtient un système S_1

a₁- Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système S_1 avant d'atteindre l'équilibre chimique.

a₂- Déterminer la composition molaire de S_1 en ions Fe^{3+} , SCN^- et $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ à l'équilibre chimique.

Exercice n°13 :

La réaction de synthèse du trioxyde de soufre SO_3 , étape importante dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique, est exothermique. Elle est symbolisée par l'équation :



Considérons un système chimique fermé, contenant initialement 4 mol de dioxyde de soufre (SO_2) et 2 mol de dioxygène (O_2).

1°) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.



2°) Sous une pression $P=1 \text{ bar}$ et à une température $\theta_{1,}$, la quantité du dioxyde de soufre restant à la fin de la réaction est : $n(SO_2)_f = 0,6 \text{ mol}$.

- a- Déterminer la composition molaire finale du système chimique étudié.
- b- Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_{f_1} de la réaction de synthèse du trioxyde de soufre à la température θ_1 .
- c- En déduire si cette réaction est totale ou limitée.

MA

pH des solutions aqueuses

Exercice n°1 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e=10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'eau. En dissolvant chacun des trois acides A_1H , A_2H et A_3H dans l'eau pur, on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides (S_1) , (S_2) et (S_3) de même concentration molaire C . L'un des acides est fort, alors que les deux autres sont faibles.

La mesure des pH des trois solutions fournit le tableau suivant :

Solutions	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH	3,2	1,6	2,9

- 1°) Classer les acides A_1H , A_2H et A_3H par ordre de force croissante. En déduire que A_2H est l'acide fort.
- 2°) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de C .
- 3°) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'acide A_1H avec l'eau.
- b- Calculer le taux d'avancement final τ_f .

c- Montrer que la constante d'acidité K_{a1} , du couple A_1H / A_1^- est donnée par la relation : $K_a = C \cdot \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)}$. Calculer sa valeur..

4°) A un volume $V_A=20\text{mL}$ de la solution (S_3) , on ajoute un volume $V_B =10\text{mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B=C$. Après agitation, la mesure du pH du mélange réactionnel donne $\text{pH}=4,2$.

- a- Déterminer, en justifiant, la valeur de la constante K_{a3} du couple A_3H / A_3^- .
- b- Comparer K_{a1} et K_{a3} et en déduire de nouveau une classification des forces des acides A_1H et A_3H

Exercice n°2 :

MA

Toutes les solutions sont considérées à 25°C , température à laquelle $\text{p}K_e = 14$. On considère une solution aqueuse (S_A) d'un acide faible AH de concentration $C_A = 0.1\text{mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2,9$. On suppose que l'on pourra négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

- 1°) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y , relatif à la réaction de l'acide AH avec l'eau.
- 2°) a) Exprimer le taux d'avancement final τ_f , de la réaction de l'acide AH avec l'eau, en fonction du pH et de C . Calculer la valeur de τ_f .

b) Montrer que la constante d'acidité K_a du couple acide/ base AH / A^- peut s'écrire : $K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1-\tau_f}$

c) Vérifier que le $\text{p}K_a$ du couple AH / A^- s'écrit : $\text{p}K_a = \text{pH} - \log \tau_f$. Indiquer l'approximation utilisée.

3°) Maintenant, on prépare, par dilution à l'eau distillée à partir de (S_A) , deux solutions aqueuses (S_{A1}) et (S_{A2}) de même volume $V=50 \text{ mL}$ et de concentration respectives C_{A1} et C_{A2} . En fait, pour obtenir (S_{A1}) , on dilue deux fois un volume V_{01} de (S_A) et pour obtenir (S_{A2}) on dilue dix fois un volume V_{02} de (S_A) .

- a) Préciser la valeur de V_{01} .
- b) Décrire brièvement le mode opératoire qui permet de préparer (S_{A1}) en indiquant le matériel adéquat.

On dispose de : un flacon d'un litre de (S_A) , une pissette remplie d'eau distillée ; fioles jaugées de 50mL , 100 mL et 250mL ; béchers de 100 mL ; pipettes jaugées de 5 mL , 10 mL et 25 mL ; agitateur

c) Les concentrations, les pH des solutions précédentes et les valeurs des τ_f correspondants sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	(S _A)	(S _{A1})	(S _{A2})
Concentration (mol.L)	0,1
pH	2,90	3,05	...
τ_f	0.0125	...	0.0398

c₁- Reproduire puis compléter le tableau précédent en faisant les calculs nécessaires.

c₂- Calculer la valeur du $\text{p}K_a$ du couples AH / A^- .

c₃- Identifier, en le justifiant, le couple AH / A^- parmi les couples donnés dans le tableau suivant :

Couple acide / base	HClO / ClO ⁻	CH ₃ CO ₂ H / CH ₃ CO ₂ ⁻	HNO ₂ / NO ₂ ⁻
pK _a	7,4	4,8	3,3

Conclusion ?

Exercice n°3 :

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau. MA

On prépare par dilution, à partir d'une solution aqueuse (S₁) d'une monobase (B) de concentration molaire C₁, deux solutions aqueuses (S₂) et (S₃) de concentrations molaires respectives C₂ et C₃. On désigne par τ_f le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau. Pour la solution (S₃), la plus diluée, le taux d'avancement final τ_{f3} = 3,98.10⁻² et le pH a pour valeur pH₃ = 10,6.

1°) Justifier que la monobase (B) est faible.

2°) Pour toute solution (S_i) (i = 1; 2; 3), on désigne par C_i, pH_i et τ_{fi}, respectivement sa concentration molaire, son pH et le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau dans (S_i).

a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique y_i de la réaction de la monobase (B) avec l'eau

b- Exprimer τ_{fi} en fonction de pH_i, pK_e et C_i. En déduire que C₃ = 10⁻² mol.L⁻¹.

3°) a- Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que pour chacune des trois solutions étudiées le pH s'écrit :

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_i); \text{ où } K_a \text{ est la constante d'acidité du couple } BH^+ / B.$$

b- en déduire la valeur de pK_a du couple BH⁺ / B. MA

4°) on effectue séparément le dosage d'un même volume V_b = 20ml de chacune des trois solutions (S₁), (S₂) et (S₃) par une même solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_a on obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
Volume de la solution d'acide ajouté à l'équivalence V _{aEi} (mL) (i = 1; 2; 3)	20	10	4

a- déterminer les valeurs de C_a, C₂ et du rapport $\frac{C_1}{C_3}$.

b- on dispose du matériel suivant :

- Un flacon contenant 100 ml de la solution (S₁) ;
- Deux fioles jaugées de 50 mL et de 250 mL ;
- Deux pipettes jaugées de 10mL et de 20 mL ;
- Une pissette remplie d'eau distillée.

En indiquant le matériel adéquat, décrire le mode opératoire à suivre pour préparer la solution (S₃) à partir de la solution (S₁).

π_{lot}
ARIANA

Exercice n°4 :

Tous les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère trois solutions aqueuses (S_1), (S_2), et (S_3) de même concentration C , de même volume $V=20$ mL et contenant respectivement, les acides A_1H , A_2H et A_3H . l'un des acides est fort alors que les deux autres sont faibles.

Les mesures des pH des trois solutions fournissent les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	3.60	1.70	3.45

1°) a- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'un acide AH avec l'eau en fonction du pH et de C .

MA

b- classer les acides A_1H , A_2H et A_3H par ordre de force d'acidité croissant. En déduire que A_2H est l'acide fort.

PILOTE ARIANA

c- Justifier que $C \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2°) a- On suppose que les acides A_1H et A_3H sont faiblement dissociés respectivement dans (S_1) et (S_3).

Montrer que pour un acide faible, faiblement dissocié en solution aqueuse, le taux d'avancement final τ de la réaction de cet acide avec l'eau s'écrit : $\tau_f = 10^{pH-pK_a}$.

b- Déduire les valeurs de pK_{a1} et pK_{a3} respectivement, des couples A_1H/A_1^- et A_3H/A_3^- .

3°) On désire avoir le même pH pour les deux solutions (S_1), et (S_3). Pour cela, on procède par dilution avec l'eau distillée ; en ajoutant un volume V_e d'eau au volume V de l'une de ces solutions.

a- Préciser, en le justifiant, la solution, la solution à diluer parmi (S_1), et (S_3).

b- Sachant que l'acide considéré reste faiblement dissocié dans la solution diluée ; déterminer la valeur de V_e .

Exercice n°5 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e=10^{-14}$.

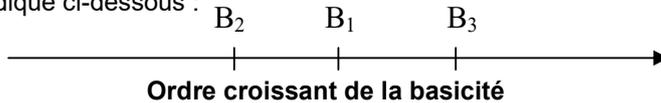
On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

Une monobase est considérée comme faiblement ionisée dans l'eau si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est inférieur à $5 \cdot 10^{-2}$.

On dispose de trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) respectivement de monobases B_1 , B_2 et B_3 de même concentration molaire

$C_0= 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. la mesure, dans un ordre quelconque, du pH de ces solutions a donné les valeurs : **13,0 ; 10,8** et **11,1**.

Sachant que les trois bases sont classées par ordre croissant de basicité comme indiqué ci-dessous :

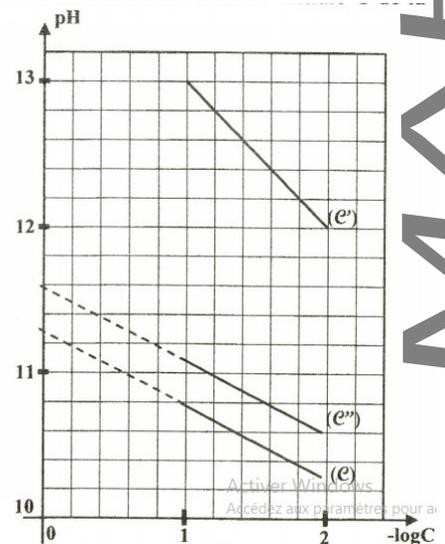


1°) a- en justifiant la réponse, attribué à chaque solution le pH correspondant.

b- montrer que les bases B_1 et B_3 sont faibles, alors que la base B_3 est forte.

c- justifier que les bases B_1 et B_2 sont faiblement ionisés dans l'eau.

2°) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'une monobase B faible et faiblement ionisée en fonction du pK_b du couple BH^+/B correspondant, du



pK_e et de la concentration molaire initiale C de la base étudiée.

3°) Pour différentes valeurs de la concentration molaire C (variation de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) des solutions relatives aux trois monobases précédentes B_1, B_2 et B_3 , on mesure séparément le pH correspondant, puis on représente à chaque fois la courbe pH en fonction de $(-\log C)$. On obtient alors les courbes $(C), (C')$ et (C'') de la figure 1.

4°) a- En justifiant la réponse, attribuer chaque courbe à la base correspondante. MA

b- en exploitant les courbes de la figure 1, déterminer :

b₁- les valeurs des constantes pK_{b1} et pK_{b2} respectivement des couples B_1H^+/B_1 et B_2H^+/B_2

b₂- les valeurs des concentrations molaire C'_1 et C'_2 respectivement des solutions (S'_1) et (S'_2) , correspondant aux bases B_1 et B_2 , ayant le même pH de valeur 10,6.

Exercice n°6 :

On prépare une solution aqueuse (S) , pas trop diluée d'ammoniac NH_3 , de volume V et de concentration C .

1°) a- Ecrire l'équation de la dissociation de cette base faible dans l'eau.

b- Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution (S) .

2°) a- En utilisant l'avancement volumique, dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.

b- Donner en fonction de τ_f et de C les concentrations de $[NH_3]$ et $[NH_4^+]$.

c- Montrer en donnant l'approximation utilisée que $[OH^-] = [NH_4^+]$.

d- Dans le cas où $\tau_f \ll 1$, déterminer l'expression de la constante d'acidité K_a du couple NH_4^+ / NH_3 en fonction de C, K_e et τ_f .

e- Sachant que pour $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a $\tau_f = 2 \cdot 10^{-2}$, calculer la valeur du pKa du couple NH_4^+ / NH_3 .

3°) En partant de l'expression de K_a trouvé précédemment, montre que le pH de la solution (S) s'écrit :

$pH = \frac{1}{2} (pKa + pK_e + \log C)$. Calculer la valeur de ce pH . On donne $pKa = 9,2$.

4°) En diluant n fois la solution (S) , on obtient une solution (S') de concentration C' et de volume $V' = nV$.

a- En utilisant l'expression de K_a , calculer n pour que le taux d'avancement final de NH_3 devienne $\tau'_f = 2 \tau_f$.

b- Exprimer la variation $\Delta pH = pH' - pH$ en fonction de C et C' , montrer que $\Delta pH = -\frac{1}{2} \log n$. Calculer pH' .

Exercice n°7 :

On dispose de deux solutions aqueuses S_1 et S_2 de deux monobases :

✓ B_1 une monobase faible de $pH_1 = 10,8$ et de concentration molaire C_1 .

✓ B_2 une monobase forte de $pH_2 = 12,5$ et de concentration molaire C_2 .

1) a) montrer que pour la monobase B_2 on a : $pH = \log C_2 - \log K_e$.

b) Déduire la concentration C_2

c) on dilue au dixième la solution S_2 , déduire la nouvelle valeur de pH'_2 .

2) La Solution S_1 est une solution d'ammoniac (NH_3 de concentration molaire

$C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de cette base avec l'eau.

b) Dresser le tableau d'avancement de la réaction de dissociation de l'ammoniac dans l'eau.

3) Etablir, en justifiant, l'expression du taux d'avancement final τ_f pour la réaction de dissociation de B_1 dans l'eau puis calculer sa valeur.

4) a) Etablir, en justifiant, l'expression de la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 en fonction de τ_f, C_1 et pK_e .

b) Montrer, en indiquant l'approximation nécessaire, que $pKa = \log \left(\frac{C_1}{K_e} \right) + 2 \log (\tau_f)$

puis calculer sa valeur.

c) Déduire que $pH_1 = \frac{1}{2} (pKa + pK_e + \log C_1)$



- 5) a) On dilue n fois la solution S_1 , on obtient une solution S'_1 . Calculer n lorsque $pH'_1 = 10,3$
 b) Déduire τ_f et conclure.

Exercice n°8 :

Toutes les solutions sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

- 1°) On considère les couples acide base suivants : Couple C_1 : HCN/CN^- de $K_{a1} = 5,01 \cdot 10^{-10}$
 Couple C_2 : $HClO/CLO^-$ de pK_{a2} inconnu

MA

- a) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide cyanhydrique **HCN** dans l'eau.
 b) Exprimer sa constante d'acidité K_{a1} puis Calculer la valeur de pK_{a1} du couple C_1 .
- 2°) on considère un mélange de volume **V** constant formé par $n_1 = 10^{-2}$ mol d'acide cyanhydrique **HCN** et $n_2 = 3 n_1$ de la base hypochlorite **CLO⁻**.
- a) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide cyanhydrique **HCN** et la base hypochlorite **CLO⁻**.
 b) Donner l'expression de la constante d'équilibre **K** en fonction des concentrations des constituants, puis montrer que $pK_{a2} = \log\left(\frac{K}{K_e} K_{b1}\right)$
 c) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
 d) Sachant qu'à la fin de cette réaction $x_f = 1,896$ mmol déterminer:
 * la composition du système à l'équilibre.
 * la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction. Conclure.
 * la valeur de la constante d'équilibre **K** associée à la réaction entre **HCN** et **CLO⁻**.
 e) Comparer en justifiant, les forces relatives des acides mis en jeu .
 f) Déduire la valeur de pK_{a2} et confirmer la comparaison des forces des deux acides.

PILOTE ARIANA

Exercice n°9 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Dans ce qui suit, on néglige les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux présents dans une solution acide.

Dans l'eau distillée, on dissout séparément deux acides, l'un **A₁H** (inconnu) et l'autre **CH₃CO₂H** (acide éthanoïque); on obtient deux solutions aqueuses respectivement S_1 et S_2 de même concentration **C** et de pH : $pH(S_1) = 2,0$ et $pH(S_2) = 3,4$.

- 1) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique, noté **y**, relatif à la réaction d'un acide **AH** avec l'eau.
 b- Montrer que le taux d'avancement final s'écrit : $\tau_F = \frac{10^{-pH}}{C}$.

- 2) Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL, contenant un volume $V_1 = 20$ mL de la solution S_1 de l'acide **A₁H**, on ajoute un volume $V = 80$ mL d'eau distillée. Après homogénéisation de ce mélange, on obtient une solution S'_1 de concentration **C'**.
- a- Vérifier que $C' = \frac{C}{5}$.
 b- Un pH-mètre, qui a permis de mesurer le pH avant et après la dilution, a donné respectivement les valeurs de $pH(S_1)$ et de $pH(S'_1)$ tel que $pH(S'_1) = pH(S_1) + \log 5$. Montrer que le taux

d'avancement final avant dilution τ_F , et après dilution τ'_{F1} reste le même.

- c- Déduire que l'acide A_1H est un acide fort.
- d- Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3) a- Calculer le taux d'avancement final τ_F qui accompagne la dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau.
- b- En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau ($[CH_3CO_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} [CH_3CO_2H]$).

Dosage acido-basique

MA

Exercice n°1 :

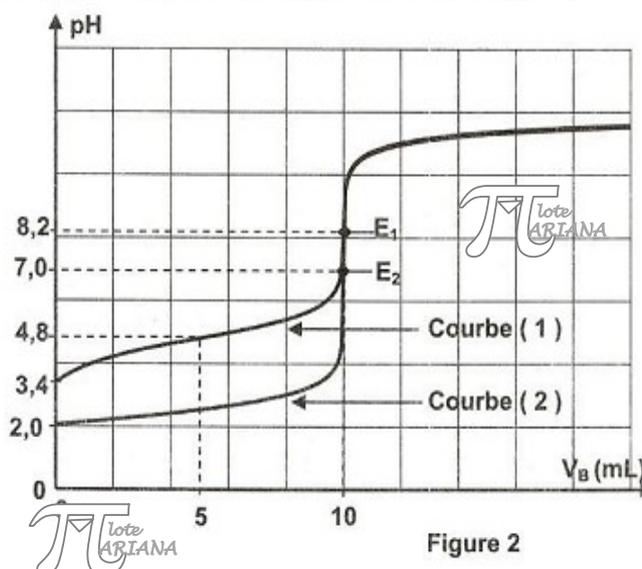
Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses de même concentration molaire initiale C_A , l'une de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) et l'autre d'acide éthanoïque CH_3COOH .

On dose, séparément, un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (base forte), de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On obtient les courbes (1) et (2) de la figure 2.



- 1) a- Montrer que la **courbe (2)** correspond au dosage de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.
- b- Écrire l'équation chimique de la réaction de ce dosage.
- c- En exploitant la **courbe (2)**, déterminer la valeur de C_A .
- 2) Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.
- 3) a- Écrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.
- b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système correspondant à la réaction précédente.
- c- Etablir en fonction de C_A et $[H_3O^+]$, l'expression de la constante d'acidité K_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- . Calculer la valeur de son pK_a .
- d- Retrouver cette valeur par exploitation de la **courbe (1)**. Justifier.

Exercice n°2 :

Toutes les solutions sont considérées à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On considère une solution aqueuse (S_A) d'un acide faible AH de volume V_a , de concentration C_a et de pH donné

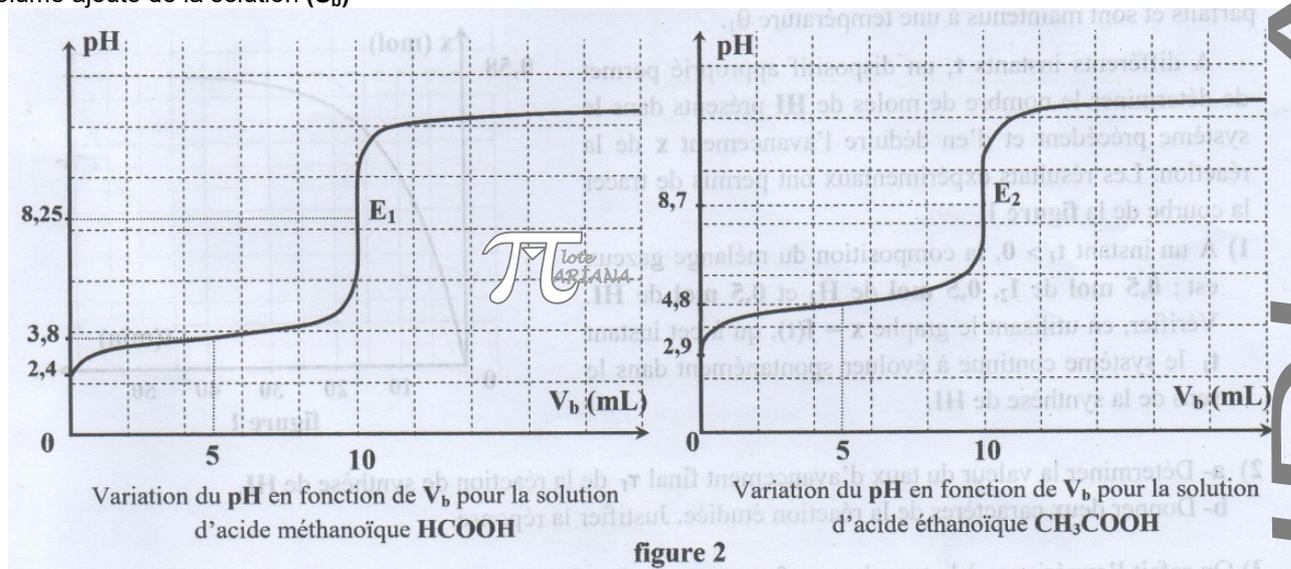
- 1) a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution de la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide AH dans l'eau
- b- On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, établir l'expression du taux d'avancement final τ_f

de la réaction précédente en fonction de pH et de C_a . Préciser les approximations adoptées.

2) Maintenant, on utilise deux solutions aqueuses des acides $HCOOH$ et CH_3COOH de même concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH respectifs, $pH_1 = 2,4$ et $pH_2 = 2,9$.

- a- Justifier que les acides $HCOOH$ et CH_3COOH sont faibles.
- b- Comparer les forces des acides $HCOOH$ et CH_3COOH . Justifier la réponse.
- 3) On dose séparément un même volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de chacune des solutions aqueuses des acides $HCOOH$ et CH_3COOH par une même solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration C_b . Le

suivi pH-métrique des deux dosages a permis de tracer les courbes de la **figure 2** ou V_b représente le volume ajouté de la solution (S_b)



E_1 et E_2 désignent les points d'équivalence.

a-Déterminer C_b .

b-Préciser les valeurs de pK_{a1} du couple HCOOH/ HCOO⁻ et de pK_{a2} du couple CH₃COOH / CH₃COO⁻.

c-Vérifier que les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} trouvées confirment la réponse à la question 2)b-

Exercice n°3 :

Toutes les expériences sont réalisées à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e=10^{-14}$.

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel lors de l'ajout d'un volume V_B d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B=0,02\text{mol.L}^{-1}$, à un volume $V_A=20\text{mL}$ d'une solution S d'acide éthanoïque CH₃COOH de concentration $C_A=0,01\text{mol.L}^{-1}$ et de pH initial pH_0 . On porte, dans le tableau ci-dessous, les résultats des mesures relatifs à sept points H, I, J, K, L, M et N de la courbe $pH=f(V_B)$

Point	H	I	J	K	L	M	N
$V_B(\text{mL})$	0	2	5	8	10	12	14
pH	3,4	4,2	4,8	5,4	8,3	11,1	11,5

1-Préciser la valeur de pH_0 et en déduire que l'acide éthanoïque est un acide faible.

2-a) Définir l'équivalence acido-basique.

b) Préciser en justifiant, le point correspondant au point d'équivalence ainsi que celui correspondant au point de demi-équivalence parmi ceux figurant dans le tableau précédent.

c) En déduire la valeur du pK_a du couple acide /base correspondant à l'acide éthanoïque.

3-a) Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'acide éthanoïque pour l'hydroxyde de sodium et montrer qu'elle est totale.

b) Justifier le caractère basique au point d'équivalence.

4- Pour permettre une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute un volume V_e d'eau distillée au volume $V_A=20\text{mL}$ de la solution S précédente et on refait le dosage avec la même solution d'hydroxyde de sodium.

Le pH initial du mélange réactionnel vaut dans ce cas ; $pH'_0=3,7$

On suppose que l'acide éthanoïque de concentration C_A demeure faible et que son pH vérifie la relation :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A).$$

a) Montrer que $V_e = \alpha V_A$ ou α est une constante que l'on exprimera en fonction de pH_0 et pH'_0 . Calculer alors V_e .

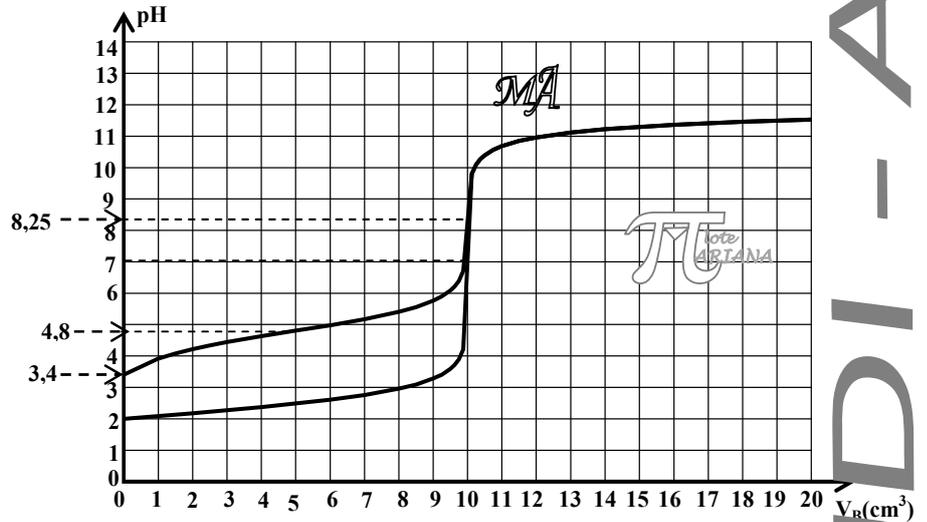
b) Préciser, en le justifiant et sans faire de calcul, si à la suite de cette dilution, les grandeurs suivantes restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution :

- Le volume de la base ajoutée à l'équivalence ;
- Le pH à la demi-équivalence ;
- Le pH à l'équivalence

Exercice n°4 :

On effectue le dosage de deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) respectivement des acides HCl et CH_3COOH de même volume $V_A = 10\text{cm}^3$ par une solution de soude $NaOH$ de concentration $C_B = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. On trace les deux courbes :

- 1°) Définir l'équivalence acido-basique. Quel est le volume V_{BE} versé à l'équivalence.
- 2°) Déterminer les concentrations initiales C_1 et C_2 des deux solutions acides.
- 3°) Montrer graphiquement que l'un des deux acides est fort, lequel ?
- 4°) a- Ecrire l'équation de la réaction de dosage de chacun des deux acides.



b- On remarque que $pH_E = 7$ pour l'acide fort et $pH_E = 8,25$ l'acide faible, justifier le caractère de chaque solution à l'équivalence.

c- Déterminer le pK_a de l'acide faible par 2 méthodes.

d- On remarque que les deux courbes sont pratiquement confondues au de la de l'équivalence, pourquoi ?

5°) On ajoute un volume $x \text{ cm}^3$ d'eau pure à $V_A = 10\text{cm}^3$ de la solution aqueuse d'acide faible et on dose le volume $V = V_A + x$ par la même base. On constate que la valeur de pH_E à l'équivalence diffère de $0,2$ de la valeur obtenu dans le premier dosage.

a- Indiquer si cette variation de pH_E est une augmentation ou une diminution. Déterminer la valeur de x .

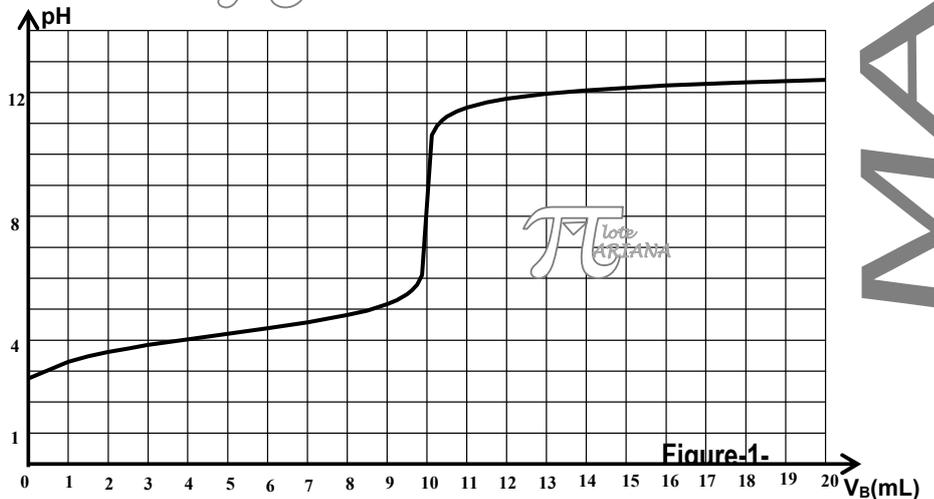
b- Calculer la valeur de pH' de la solution $V = V_A + x$ avant l'ajout de la base forte.

c- Préciser les propriétés du mélange obtenu lorsqu'on aura versé 5mL de la solution d'hydroxyde de sodium.

Exercice n° 5:

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse (S_A) d'un monoacide noté AH , s'est décollée. Il peut s'agir d'une solution de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort), d'une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ (acide faible) ou d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH (acide faible).

On désire identifier l'acide AH et déterminer sa concentration molaire C_A de la solution (S_A). Pour cela, on introduit dans un bécher un volume $V_A = 20\text{mL}$ de



la solution (S_A), On y verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (base forte) de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on révèle régulièrement le pH du mélange réactionnel. Le suivi pH-métrique permet de tracer la courbe de la figure-1-

- 1°) a- Faire un schéma annoté du dispositif expérimentale.
b-Montrer en le justifiant, que (S_A) ne peut pas être une solution de chlorure d'hydrogène.
- 2°) a- Définir l'équivalence acido-basique.
b-Déterminer les coordonnées du point d'équivalence et en déduire la concentration molaire C_A de la solution (S_A).
- 3°) a- En exploitant la courbe de la figure-1, déterminer, en le justifiant, le pK_a du couple AH/A^- .
b-En s'aidant du tableau ci-dessous, identifier, l'acide AH .

Couple acide -base	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	$HCOOH/HCOO^-$
K_a	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$

MA

c-Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec la base.

d-Montrer que cette réaction est totale.

e-Ecrire l'équation de la réaction qui justifie le caractère acide, basique ou neutre de la solution à l'équivalence.

4°) On refait le dosage d'un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_A), en lui ajoutant un volume V_e d'eau pure, par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On constate que la valeur de pH à l'équivalence diffère de $0,2$ unité de pH de la valeur obtenue au cours du premier dosage.

a- La quantité de l'acide dosé change-t-elle par ajout d'eau? Justifier la réponse.

b-Indiquer si cette variation augmentation ou une diminution. Justifier la réponse.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,2 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
phénolphtaléine	8,2 - 10,0

de pH est une diminution. Justifier la

c-Déterminer la valeur de V_e .

5°) En l'absence du pH-mètre, on aurait pu effectuer ce dosage en utilisant un indicateur coloré, parmi ceux cités ci-dessous, est le plus adapté à la conduite de ce dosage.

 *lote ARIANA*

On donne $pK_e = 14$ à 25°C

Exercice n° 6:

Partie 1 :

On dispose de 10 mL de deux solutions aqueuse (S_1) et (S_2) de même concentration, de pH respectifs $pH_1 = 2$ et $pH_2 = 3,4$

1°) a- Préciser la nature de chaque solution.

b-Calculer le nombre de moles d'ions hydronium dans chaque solution.

2°) En diluant 10 mL de chacune des solutions à 100 mL les pH sont respectivement $pH'_1 = 3$ et $pH'_2 = 3,9$. Calculer le nombre de moles des ions hydronium dans chaque solution et déduire les forces relatives des acides.

3°) Calculer les taux d'avancement avant et après dilution. Ces résultats sont-ils en accord avec ceux de la question précédente ?

4°) Exprimer la constante d'acidité du couple AH/A^- de la solution (S_2) en fonction de τ_f . Calculer sa valeur et déduire son pK_a .

Partie 2 :

On étudie la variation du pH au cours de la réaction entre 20 mL de la solution (S_2) avant la dilution et une solution de soude de concentration C_B .

1°) a- Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu.

b-Calculer la quantité de matière de soude ajoutée à l'équivalence.

2°) Lorsqu'on ajoute 10 mL de soude le pH du mélange est $4,8$.

a- Déduire le volume de soude V_{BE} versé à l'équivalence.

b- Déterminer la nature de la solution à l'équivalence et montrer que son $pH = 8,249$.

c- Représenter l'allure de la courbe $pH = f(V_B)$

3°) On dispose des indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Bleu de bromothymol	Hélianthine	Rouge de méthyle	phénolphtaléine
Zone de virage	6,2 - 7,6	3,1 - 4,4	4,2 - 6,3	8 - 10

Préciser le quel des indicateurs est le mieux approprié pour ce dosage ?

4°) A 20 mL de (S_2) on ajoute 180 mL et on refait le dosage avec la même solution de soude.

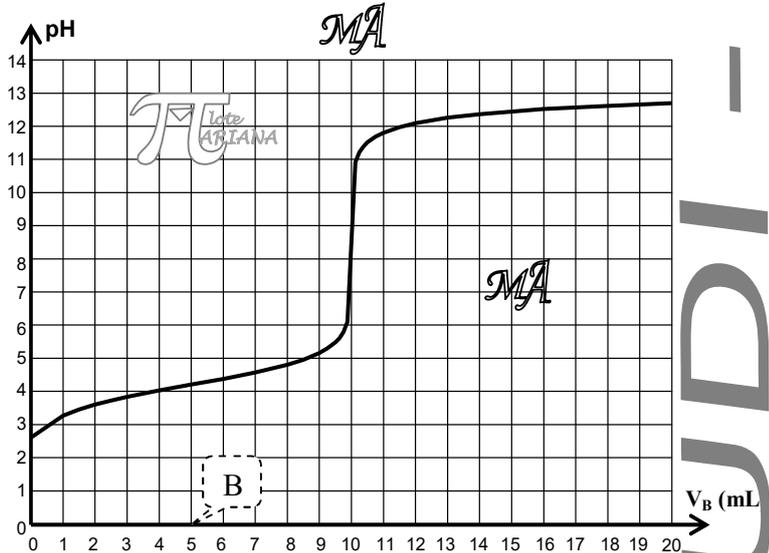
Représenter sur le graphe précédent l'allure de la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{V}_B)$ en justifiant qualitativement les modifications observées.

Exercice n° 7:

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.
 On dispose d'une solution d'un acide AH de concentration C_A . On dose un volume $V_A = 20\text{mL}$ de cette solution par une solution titrante d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 0,2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe de dosage est représentée ci-dessous.

- 1°) L'acide AH est-il fort ou faible ? Justifier la réponse.
- 2°) Déterminer la concentration molaire initiale C_A de l'acide.
- 3°) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- 4°) a- En utilisant le tableau d'avancement molaire de cette réaction et la courbe de dosage, montrer que la réaction est totale.
 b- En déduire le pK_a du couple AH/A^- .
 c- Quelles sont les propriétés du mélange obtenu au point B ?
 d- Justifier, sans calcul, le caractère du mélange à l'équivalence.
- 5°) Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du-pH mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute 50mL d'eau pure à 20mL de l'acide AH contenu dans un bécher et on refait le dosage.



- a- Représenter sur le même graphe l'allure de la courbe obtenue, en indiquant l'effet de cette dilution sur ses points particuliers.
- b- Calculer la variation du pH_E à l'équivalence à la suite de cette dilution. En supposant que le pH à l'équivalence, est donné par la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$

MAHMOUDI - A

