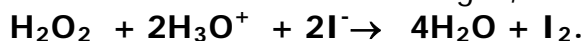


## Cinétique chimique

### Exercice 1

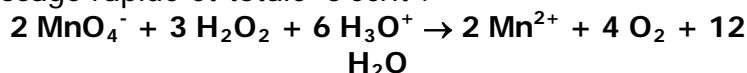
On prépare, dans un bécher, un volume  $V_1 = 25 \text{ mL}$  d'une solution  $S_1$  d'iodure de potassium de concentration  $C_1$  et dans un autre bécher, on place un volume  $V_2 = 25 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  d'eau oxygénée acidifiée de concentration  $C_2$ .

À la date  $t = 0 \text{ s}$ , on mélange les contenus des 2 béchers et on agite, la réaction lente et totale qui se produit est d'équation :

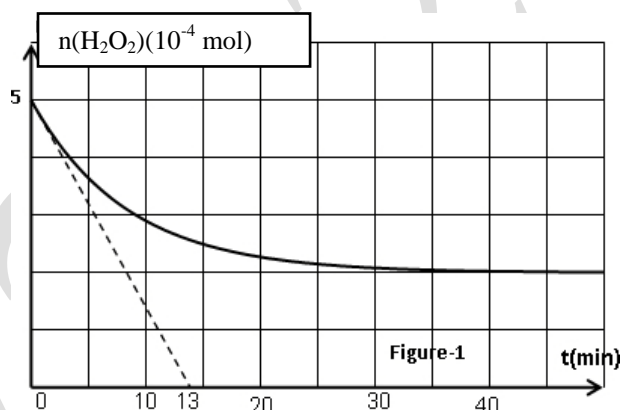


Pour étudier la cinétique de cette réaction on prépare des prélèvements identiques de volume  $V_p = 5 \text{ mL}$  chacun et on dose la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante dans chaque prélèvement par une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide de concentration molaire  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Soit  $V$  : le volume de la solution de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour obtenir l'équivalence. L'équation de la réaction de dosage rapide et totale s'écrit :



Les résultats de dosage ont permis de tracer le graphe d'évolution de la quantité de matière d'eau oxygénée restante (voir figure-1-).



1-

- Donner la définition d'une réaction totale.
- Prélever du graphe la quantité de matière initiale de l'eau oxygénée dans chaque prélèvement.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction en utilisant les quantités de matière initiales dans chaque prélèvement et en considérant que les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont en excès.
- En utilisant le graphe, préciser le réactif limitant. calculer la quantité de matière initiale des ions iodures dans chaque prélèvement.
- Déduire la concentration molaire de l'eau oxygénée et des ions iodures dans le mélange.

Calculer alors  $C_1$  et  $C_2$

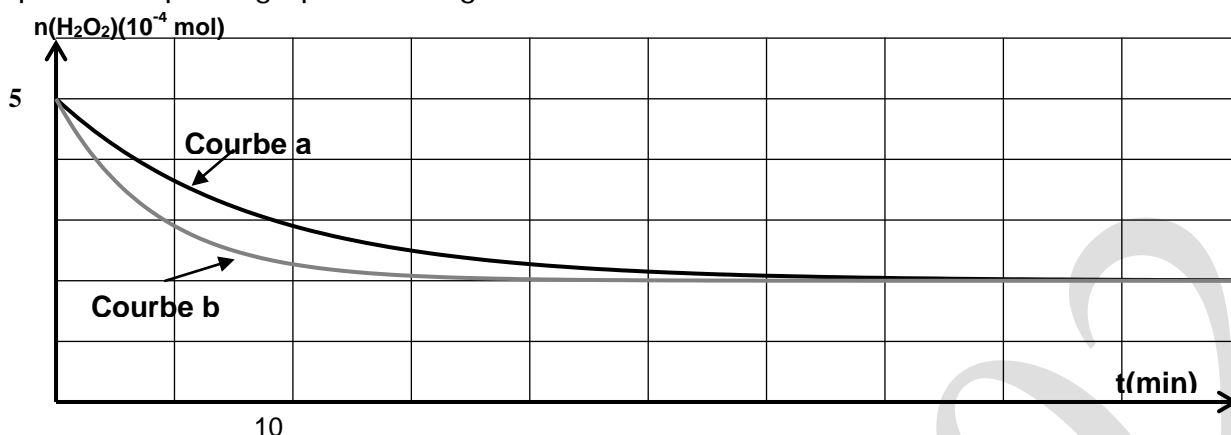
2-

- Définir la vitesse d'une réaction chimique et établir son expression en fonction de  $\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$ .
- Calculer la vitesse maximale de la réaction.
- Définir la vitesse volumique moyenne de la réaction et calculer sa valeur entre les instants  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 15 \text{ min}$ .

3- On réalise trois expériences suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau ci-contre :

Expérience	1	2	3
$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)(10^{-4} \text{ mol})$	5	5	5
$n_0(\text{I}^-)(10^{-4} \text{ mol})$	2,5	2,5	1,5
$T(^{\circ}\text{C})$	40	40	20
Catalyseur( $\text{Co}^{2+}$ )	sans	avec	sans
$n_0(\text{H}_3\text{O}^+)(10^{-4} \text{ mol})$	excès	excès	excès

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant en fonction du temps  $t$  au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure suivante



- Donner la définition d'un catalyseur.
- Attribuer, en le justifiant les courbes (a) et (b) aux expériences correspondantes.
- Tracer l'allure de la courbe d'évolution de  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  au cours du temps correspondant à l'expérience restante

## Exercice 2

Dans un récipient, on introduit :

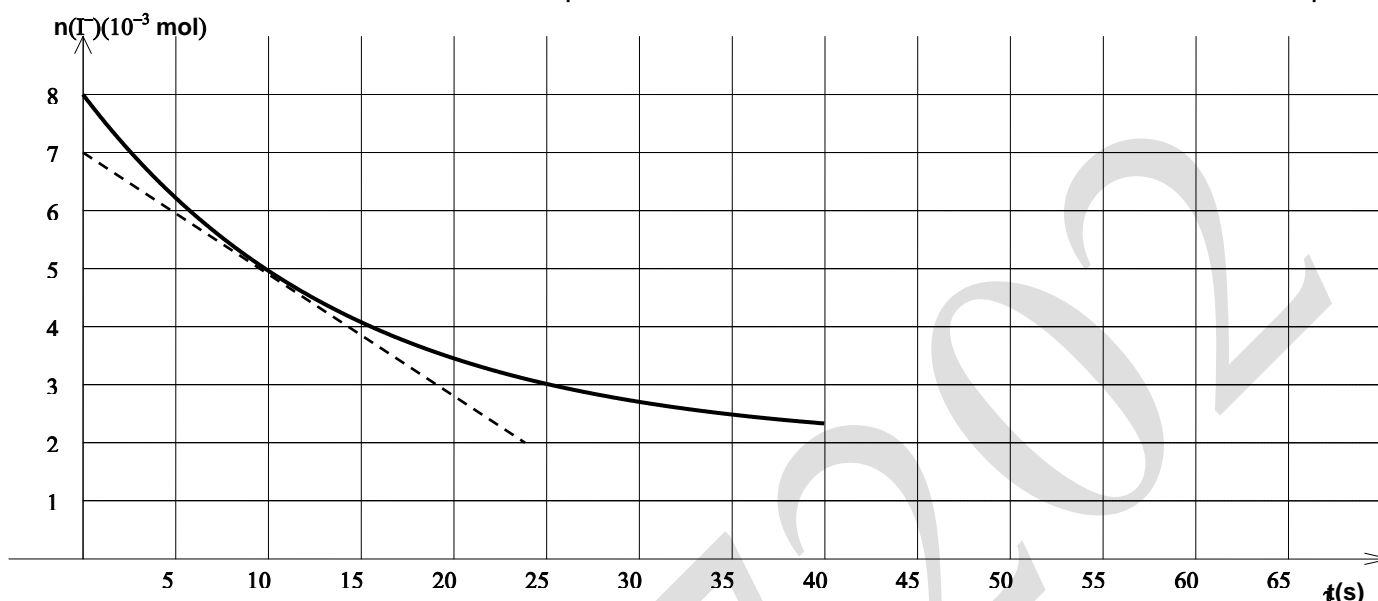
- Un volume  $V_1 = 15$  mL d'une solution (S1) de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Un volume  $V_0 = 2$  mL d'une solution (S0) de thiosulfate de sodium, de concentration molaire  $C_0 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- un volume  $V_3 = 3$  mL d'empois d'amidon.

Puis on ajoute un volume  $V_2 = 40$  mL d'une solution (S2) d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et on déclenche immédiatement un chronomètre (c'est l'instant  $t = 0$  min), on remarque qu'à l'instant de date  $t_1 = 10$  s une couleur bleue nuit apparaît.

- A quoi est due la couleur prise par le mélange ?
  - Pourquoi l'apparition de la couleur bleue nuit n'était pas instantanée ?
  - Ecrire l'équation de la réaction rédox des ions iodures et des ions peroxydisulfate en précisant l'oxydation et la réduction.
  - Dresser son tableau d'avancement.
- Ecrire l'équation de la réaction des ions thiosulfates avec le diiode.
  - Déterminer la concentration molaire des ions iodures à l'instant  $t_1$ .
- Lorsque la couleur bleue nuit a apparu on a ajouté immédiatement un autre volume  $V_0 = 2$  mL de la solution (S0), sans arrêter le chronomètre, on remarque qu'à nouveau la couleur bleue nuit réapparaît à l'instant  $t_2 = 65$  s.

  - Le volume de thiosulfate de sodium versé dans le mélange est  $2V_0$  et pourtant l'instant  $t_2 > 2t_1$ . Expliquer.
  - La réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfate a-t-elle atteint son état final à l'instant  $t_2$  ? justifier la réponse.

- 4- On suit l'évolution de la réaction des ions iodures par les ions peroxydisulfate, en ajoutant à chaque fois et dès que la couleur bleue nuit apparaisse un volume  $V_0$  de thiosulfate de sodium, on note l'instant d'apparition de la couleur bleue nuit et on calcule la quantité de matière des ions iodures restants lors de la réaction entre  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$ , ce qui nous a permis de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière des ions iodures au cours du temps



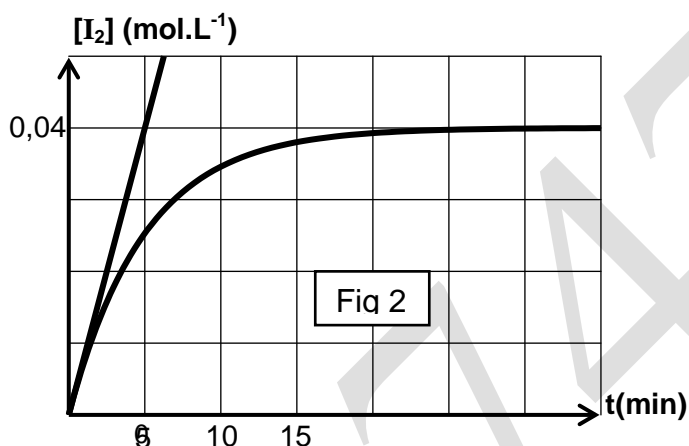
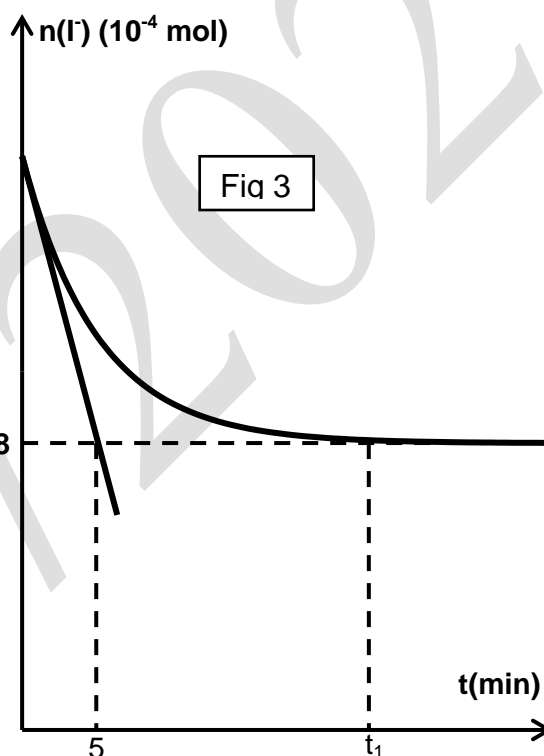
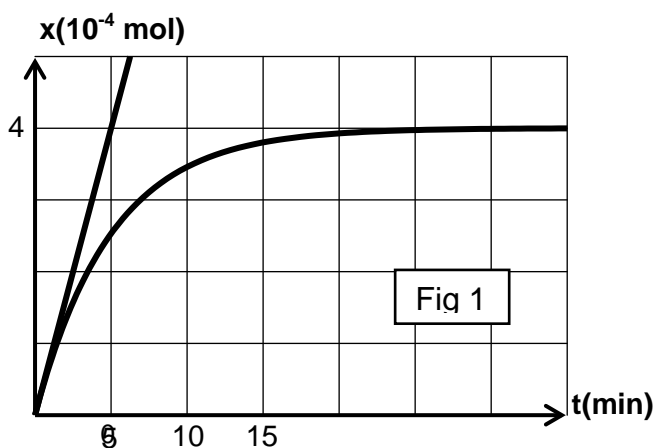
- Définir puis calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ .
- Définir puis trouver la vitesse instantanée de la réaction à l'instant  $t_1$ . déduire la vitesse volumique de la réaction à cet instant.
- Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

### Exercice 3

Au cours d'un devoir de travaux pratiques de cinétique chimique, il est demandé à trois candidats  $E_1$  ;  $E_2$  et  $E_3$  de réaliser, à température constante  $\theta_1$  et à un instant  $t=0$ , le mélange d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1=200$  mL et d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2$  et de volume  $V_2 = \frac{V_1}{4}$ . Les candidats doivent répartir le mélange sous forme de prélèvements identiques de volume  $V$  afin de les doser par une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration molaire  $C_3=0,2$  mol.L<sup>-1</sup> pour suivre l'évolution de la réaction de réduction des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxydisulfates  $S_2O_8^{2-}$ .

A l'instant prévu  $t$ , ils versent de l'eau distillée glacée dans l'un des prélèvements puis ils dosent la quantité de matière de diiode formé. Il est demandé au candidat :

- $E_1$  de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  au cours du temps. ( fig 1 )
- $E_2$  de tracer la courbe d'évolution de la concentration molaire de diiode formé au cours du temps. (fig 2 )
- $E_3$  de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière de l'ion iodure au cours du temps. (fig3 ).



- 1- Ecrire les équations des deux demi réactions ainsi que l'équation bilan de la réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfates.
- 2- Dresser le tableau d'évolution de la réaction précédente en utilisant  $n_0(I^-)$  quantité de matière initiale des ions iodures et  $n_0(S_2O_8^{2-})$  quantité de matière initiale des ions peroxodisulfates.
- 3- D'après le graphe de la figure :
  - 1, prélever la valeur de l'avancement final.
  - 2, prélever la valeur de la concentration molaire finale de diiode et déduire le volume  $V$  de chaque prélèvement.
  - 3, prélever la quantité de matière finale des ions iodures. Préciser le réactif limitant et déduire  $n_0(I^-)$  et  $n_0(S_2O_8^{2-})$ .
- 4- Trouver  $C_1$  et  $C_2$ .
- 5-
  - a- Faire un schéma annoté du dispositif du dosage.
  - b- Ecrire l'équation de la réaction de dosage puis calculer le volume  $V_3$  de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence à  $t=t_1$  (voir fig 3).
- 6-
  - a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.
  - b- Donner l'expression de la vitesse instantanée établie par chaque candidat pour déterminer sa valeur à partir du graphe qui l'a tracé.

c- Déterminer la valeur de la vitesse maximale calculée par chaque candidat.

7- Pour étudier l'effet des facteurs cinétiques sur la vitesse de la réaction étudiée, il est demandé au candidat :

- E<sub>1</sub> d'ajouter quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer II dans le mélange et de répéter l'expérience.
- E<sub>2</sub> de dissoudre une masse m d'iodure de potassium dans le mélange (sans variation de volume) et de répéter l'expérience.
- E<sub>3</sub> de répéter la même expérience mais à une température  $\theta_2 > \theta_1$ .

a- Donner la définition d'un catalyseur.

b- Tracer sur le même graphe, l'allure de la courbe obtenue lors de la deuxième expérience pour chaque candidat.

**Exercice 4 ( Bac 98 )**

On réalise l'oxydation des ions iodures I<sup>-</sup> par l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide selon la réaction totale :

$$2 I^- + H_2O_2 + 2 H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4 H_2O .$$

Trois expériences sont réalisées suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en 10 <sup>-3</sup> mol	x	x	x
Quantité de I <sup>-</sup> en 10 <sup>-3</sup> mol	40	80	80
Quantité initiale de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	en excès	en excès	en excès
Température du milieu réactionnel en °C	20	40	20

A l'aide de moyens appropriés , on suit la variation du nombre de moles de diiode formé n<sub>I<sub>2</sub></sub> en fonction du temps au cours de chacune des trois expériences réalisés . Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure ci-dessous :

1°) Dire , en le justifiant , si H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune ces trois expériences .

2°) Préciser , en le justifiant , la nature du réactif en défaut ; en déduire la valeur de x .

3°) a) Déterminer , à partir du graphe , la vitesse moyenne de la réaction entre les instants t<sub>1</sub> = 0 min et t<sub>2</sub> = 30 min à partir de chacune des trois courbes ( a ) , ( b ) et ( c ) .

b) Attribuer , en le justifiant , la case qui convient à chacune des lettres a , b et c dans le tableau

suivant pour désigner la courbe correspondant à chacune des trois expériences :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
La courbe correspondante			

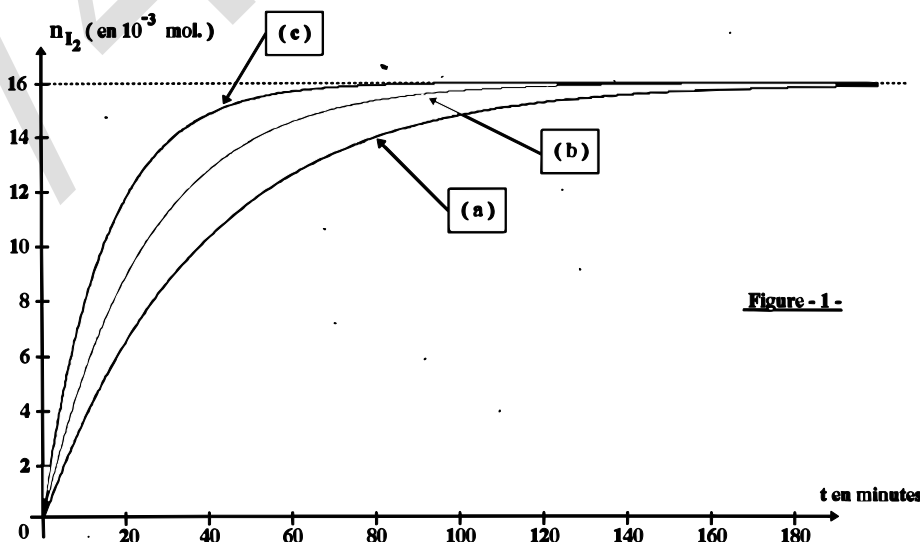


Figure - 1 -

4°) En se plaçant dans les conditions de l'expérience où la réaction est la plus rapide , déterminer la vitesse de la réaction à la date t<sub>3</sub> = 40 min .

**Exercice 5 ( D'après Bac 2000 )**

On étudie , à une température constante de 30°C , la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( ou eau oxygénée) (réaction totale)  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'équation :

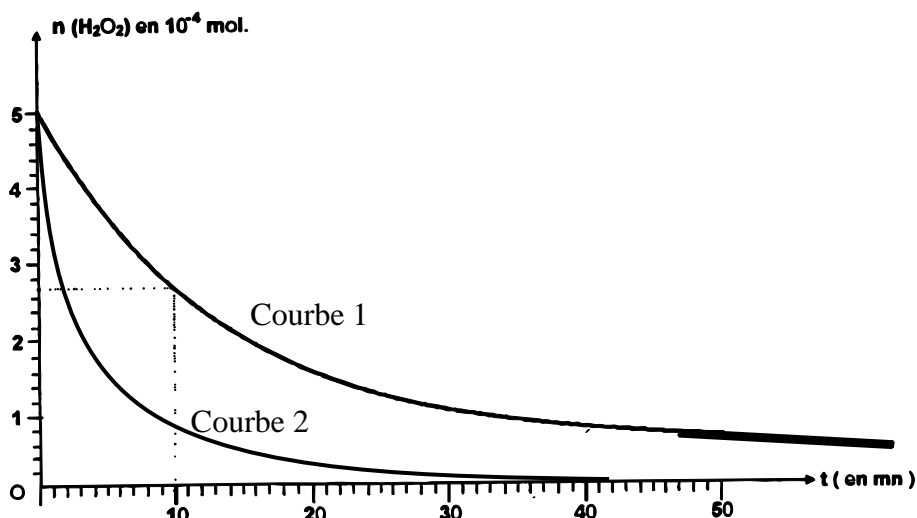
On dispose de dix erlenmeyers numérotés de 1 à 10 contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée correspondant à  $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  .

1°) Ecrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxygène.

2°) On dose la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant dans chacun des erlenmeyers , en milieu acide et en présence d'eau glacée ; par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) de concentration  $c = 6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  .

Ceci permet de tracer la courbe 1 relative aux variations du nombre de mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant en fonction du temps .

- a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. Déterminer l'avancement maximal. Déduire la composition finale dans chaque erlenmeyer.
- b- Donner la définition de la vitesse d'une réaction chimique . Déterminer sa valeur en utilisant le graphe à l'instant  $t_1 = 10 \text{ mn}$  . Indiquer sur la figure la méthode utilisée .



c- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ?

3°) L'équation de la réaction de dosage est :  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$

Déterminer la valeur du volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium nécessaire au dosage de la quantité restante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t_1 = 10 \text{ mn}$  .

4°) On refait l'expérience précédente et à l'instant  $t = 0$  , correspondant au déclenchement du chronomètre , on introduit simultanément dans chacun des dix erlenmeyers environ 1 mL d'une solution de sulfate de fer (III) concentrée puis on réalise les dosages, ceci a permis de tracer la courbe 2. Préciser le rôle joué par les ions de fer (III) dans la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  .Justifier la réponse.

5°) Dans une troisième expérience on ajoute à la quantité précédente existante dans chaque erlenmeyer  $2.10^{-4} \text{ mol}$  d'eau oxygénée. Représenter sur le même graphe l'allure de la courbe de  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$  obtenu au cours de cette troisième expérience.

**Exercice 6**

Lorsqu'on met en présence des ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et des ions iodure  $\text{I}^-$ , il se produit une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle du diiode apparaît. Cette réaction totale est lente .

A l'instant  $t=0$ , on mélange  $15 \text{ cm}^3$  de solution d'iodure de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $5 \text{ cm}^3$  de solution de peroxodisulfate de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

On réalise 3 expériences:

**Expérience 1 :** à la température constante et égale à  $\theta_1$ , on suit par dosage de prélèvements, l'évolution de la concentration molaire  $[I_2]$  de diiode formé.

**Expérience 2 :** On réalise la même expérience mais à une température  $\theta_2 > \theta_1$ .

**Expérience 3 :** à la température constante et égale à  $\theta_1$ , et en présence de quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer III on dose le diiode formé au cours du temps.

On donne les courbes représentant les variations de  $[I_2]$  en fonction du temps pour les trois expériences 1, 2 et 3.

1-Ecrire l'équation de la réaction sachant qu'elle fait intervenir les couples  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$

2- Les solutions des réactifs sont incolores. La

coloration des solutions contenant le diiode varie du jaune au brun selon leur concentration. Proposer une méthode de dosage du diiode formé (réactifs, indicateurs de fin de réaction, verrerie...)

3-a) Donner la définition d'un catalyseur de réaction.

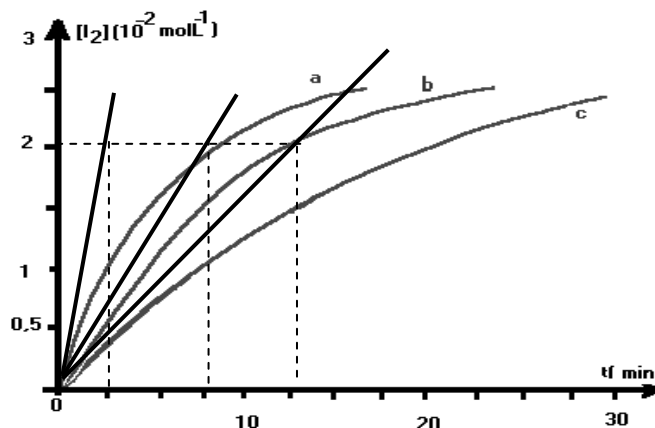
b) Quels sont les facteurs cinétiques pouvant modifier la vitesse d'une réaction.

c) Calculer les concentrations molaires initiales des ions iodure et peroxydisulfate dans chaque mélange.

d) Déterminer graphiquement la vitesse de formation du diiode à l'instant  $t=0$  min pour les trois expériences réalisées. Peut-on attribuer à chaque expérience la courbe correspondante ?

e) Tracer sur le graphique les prolongements des trois courbes ébauchées en justifiant leurs limites.

4-Sachant que le temps de demi-réaction à la température  $\theta_2$  est égale au tiers de celui réalisé à la température  $\theta_1$ , attribuer aux trois courbes leur numéro d'expériences.



## estérification et hydrolyse

### EXERCICE 7 :

**I-** Le taux d'avancement final d'une réaction est le rapport :  $\tau = x_f / x_{\max}$

On donne ce taux d'avancement dans le cas d'un mélange équimolaire d'alcool et d'acide :

- Pour les alcools primaires  $\tau = 67 \%$

- „ „ secondaires  $\tau = 60 \%$

1-En appliquant la loi d'action de masse, dans le cas d'un mélange équimolaire, montrer que la constante d'équilibre s'écrit sous la forme  $K = \tau^2 / (1-\tau)^2$ .

2- Calculer pour chaque classe d'alcool la constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification

**II-** 1/ On réalise une réaction d'estérification en mélangeant à  $t=0$  un volume  $V_1 = 14,3 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque  $C_2H_4O_2$  de densité  $d_1 = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$  et un volume  $V_2 = 19,2 \text{ mL}$  d'alcool, de densité  $d_2 = 0,785$  et de formule brute  $C_3H_8O$ .

a-Quelle est la composition initiale du mélange. On donne  $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_O = 16 \text{ g mol}^{-1}$   $M_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .

b-déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction.

a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

2/ On prépare 10 tubes à essai propres et secs et à l'aide d'une pipette graduée on verse 3,35 ml du mélange obtenu dans chacun d'eux puis on les place dans un bain marie. Pour déterminer la composition du mélange à  $t = t_1$ , on retire un tube, on le refroidit avec l'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium 1 M, on obtient l'équivalence pour un volume de soude versé  $v_b = 10 \text{ cm}^3$ .

a/ déterminer le nombre de mole d'acide à l'instant  $t_1$ , en déduire le nombre de mole d'ester formé à cet instant.

b/ Calculer à  $t = t_1$ , le taux d'avancement de la réaction.

c/ Le système a-t-il atteint l'équilibre ? Discuter selon la classe de l'alcool.

3/ On se place dans le cas où le système n'a pas atteint l'équilibre.

a/ Ecrire l'équation de la réaction d'estérification

b/ On considère une deuxième expérience dont le mélange initial est formé de 3 g d'acide éthanóique, 3 g d'alcool, 5,1 g d'ester et 0,9 g d'eau.

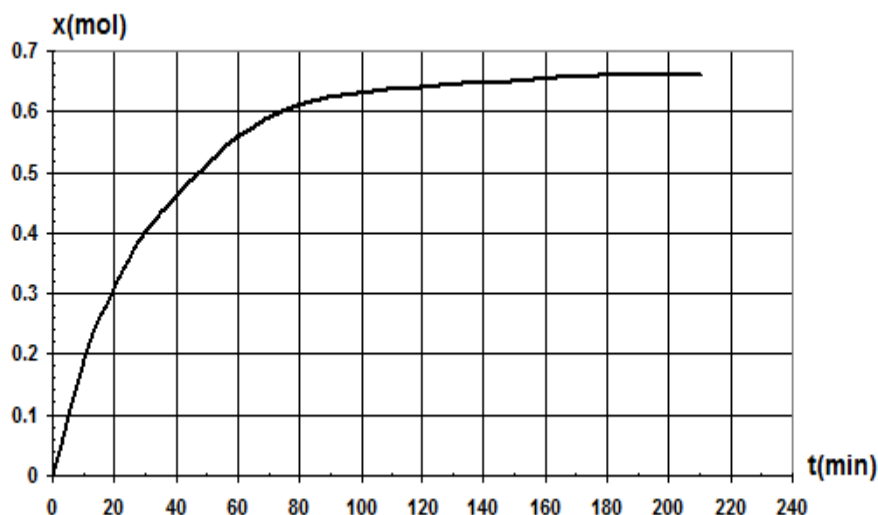
- Dans quel sens évolue la réaction ?
- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.

Déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique.

### EXERCICE 8

On réalise la réaction d'hydrolyse de méthanoate d'éthyle  $\text{H-COOC}_2\text{H}_5$  à une température constante de  $50^\circ\text{C}$  en mélangeant dans un ballon, à la date  $t = 0$ , une mole de l'ester et une mole d'eau.

On réalise, au cours du temps, des prélèvements de volume  $V = 20 \text{ mL}$  grâce auxquels on déduit par titrage avec une solution de soude la quantité de matière  $n$  d'acide restant dans le mélange. Les résultats ont permis de tracer le graphe, de l'évolution de la quantité de matière d'acide formé au cours du temps. (voir figure ci-dessus):



1°) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse notée (1).

2°) Faire le schéma du montage permettant de réaliser le titrage de l'acide formé et nommer le matériel utilisé.

3°) a- Dresser le tableau d'évolution de la réaction (1).

b- Quel volume de la solution de soude de concentration  $C_b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  doit-on verser dans le prélèvement à l'équivalence à la date  $t = 20 \text{ min}$ .

4°) Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la transformation et déduire le caractère total ou limité de la réaction (1)

5°) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre relative à cette réaction.

6°) On réalise de nouveau la réaction d'hydrolyse du l'acide méthanoate d'éthyle à la même température de  $50^\circ\text{C}$  en mélangeant, à la date  $t = 0$ , une mole de l'ester et deux moles d'eau ;

b- Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de cette réaction dans ces conditions.

c- Quelle conclusion peut-on tirer pour augmenter le taux d'avancement final d'une réaction d'hydrolyse ?



**Exercice 3 :****A/ Préparation du mélange initial :**

On veut mélanger 0,5 mole de pentan-1-ol  $C_5H_{12}O$  et 0,5 mole d'acide méthanoïque  $H_2CO_2$ .

1-Montrer que les volumes d'alcool et d'acide mélangés sont respectivement  $55\text{cm}^3$  et  $19,2\text{cm}^3$

On donne :  $M(C) = 12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(H) = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'alcool :  $\rho_{al} = 0,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et la masse volumique de l'acide est  $\rho_{ac} = 1,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

2-Pourquoi le ballon dans lequel se fait le mélange doit-il être placé dans la glace au cours de cette préparation ?

**B/ Estérification à chaud et à température constante :** Le mélange précédent est retiré de la glace puis placé dans un bain marie d'eau chaude à une température constante.

1/ On prélève un volume  $V = 2\text{cm}^3$  du mélange toute les cinq minutes et après refroidissement, on dose l'acide restant avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et en présence de phénolphtaléine.

- Quel est le but de ce refroidissement ?
- Faire un schéma annoté du dispositif du dosage.
- Quelle coloration doit-on observer pour repérer le point d'équivalence ?

2/ Calculer la quantité d'acide  $n_0$  contenue dans  $2\text{cm}^3$  du mélange.

3/ Dresser un tableau descriptif d'évolution du système chimique au cours du temps.

4 / On donne la constante d'équilibre relative à la réaction étudiée :  $K = 4$ .

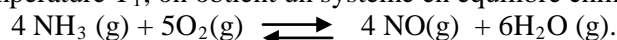
- Déterminer l'avancement final  $x_f$  de la réaction lorsque le système chimique est en état d'équilibre.
- Calculer l'avancement maximal  $x_{max}$  de la réaction étudiée puis en déduire le taux d'avancement final.

5/a- Calculer la quantité d'acide restant dans  $2\text{cm}^3$  du mélange lorsque le système chimique est en état d'équilibre.

- En déduire la valeur du volume  $V_{BE}$  versé pour doser l'acide restant à l'équilibre.

**Loi de modération****Exercice 9**

Dans une enceinte, initialement vide, de volume constant  $V = 2\text{L}$ , on introduit 0,5 mole d'ammoniac  $NH_3$  gazeux et 1,5 mole de dioxygène gazeux à la température  $T_1$ , on obtient un système en équilibre chimique schématisé par l'équation :



1- A l'équilibre, il se forme 0,6 mole de vapeur d'eau.

a- Déterminer, en nombre de mole, la composition du mélange à l'équilibre.

b- Calcule la valeur de la constante d'équilibre  $K_1$ .

1.c- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_{fl}$  de la réaction.

2- Le système chimique étant en équilibre à la température  $T_1$ , on le porte à la température  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ). Un nouvel état d'équilibre s'établit dans lequel le nombre de mole d'ammoniac présent est égal à 0,2mole.

a- Déterminer la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

b- Que peut-on conclure quant au caractère énergétique de la réaction étudiée. Justifier la réponse.

c- Comparer sans calcul  $k_1$  et  $k_2$ .

3- La température étant maintenue constante et égale à  $T_2$ , quel est l'effet d'une diminution de la pression

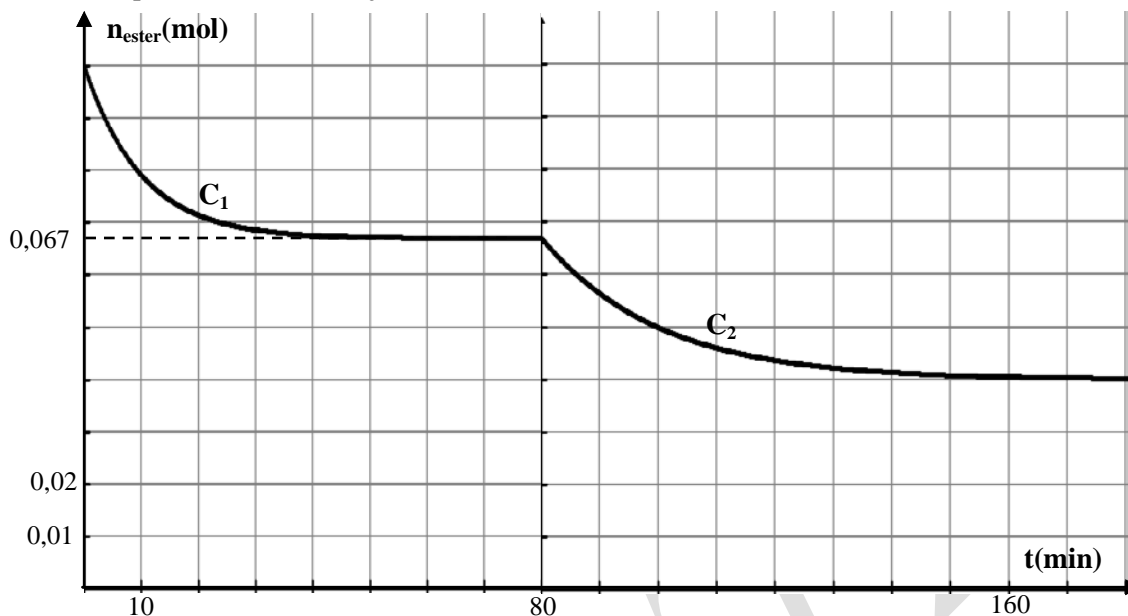
- sur la valeur de la constante d'équilibre ?
- sur l'équilibre du système chimique ?

**Exercice 10**

On prépare dans un erlenmeyer un mélange équimolaire d'éthanoate de butyle  $CH_3COO-(CH_2)_3-CH_3$ , ester au parfum de banane, et de l'eau pure, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange contient initialement  $a$  mole d'ester et  $a$  mole de d'eau. On introduit l'erlenmeyer dans un bain marie à la température  $80^\circ\text{C}$  et on déclenche simultanément un chronomètre. En utilisant une technique appropriée, on a pu tracer la courbe  $C_1$  de variation de la quantité de matière restante de l'ester (voir figure 1).

- 1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse.
- 2- Déterminer, en mole, la composition initiale et finale du système chimique.
- 3- À une date  $t=80$  min, on modifie la concentration de l'un des constituants du système chimique et on suit à partir de cette date, l'évolution de la quantité de matière restante de l'ester, ce qui nous a permis de tracer la courbe  $C_2$  de variation de la quantité de matière restante de l'ester.
  - a- En utilisant le graphe et la loi de modération, déterminer le constituant dont on a modifié sa concentration et si cette modification est une augmentation ou une diminution.

Calculer la quantité de matière ajoutée ou retranchée du constituant



### Exercice 11

On considère la réaction de dissociation de peroxyde de diazote



1°) Dans un récipient de volume constant  $V=10\text{L}$ , initialement vide, on introduit 0,25 mole de  $\text{NO}_2$  à une pression  $P$  et à une température  $T_1=60^\circ\text{C}$ .

a) Donner la couleur de chaque gaz.

b) Dans quel sens évolue la réaction ? comment varie alors la couleur du système chimique ?

c) Lorsque le système atteint son état d'équilibre, on le refroidit, à pression constante, afin que sa température soit égale à  $T_2=25^\circ\text{C}$ . On constate que la couleur du mélange devient plus claire. Préciser, en le justifiant, le caractère énergétique de la réaction de dissociation de  $\text{NO}_2$ .

2°) Dans une deuxième expérience, dans le récipient de volume  $V=10\text{L}$ , initialement vide, on introduit  $a$  mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à la température  $T_2=25^\circ\text{C}$ . A l'aide d'une technique appropriée, On suit l'évolution de la quantité de matière de  $\text{N}_2\text{O}_4$  restante, les résultats de mesures sont consignés dans le graphe de la figure 1 (page 3 à compléter et à remettre avec la copie).

a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

c- Etablir l'expression de la constante d'équilibre  $K$  en fonction de  $a$ ,  $V$  et  $\tau_f$ . Calculer  $K$ .

d- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur :

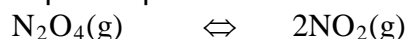
- La couleur du mélange.
- La valeur de  $\tau_f$ .
- La valeur de  $K$ .

3°) On reprend l'expérience de la question 2 à une température  $T_3$ , lorsque l'équilibre dynamique s'est établi, on trouve que le nombre de mole total de gaz est égal à 0,38mol.

- Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution de la réaction.
- Comparer  $T_3$  et  $T_2$  ( avec justification).
- Tracer sur le même graphe l'allure de la courbe de variation de  $n(\text{N}_2\text{O}_4)$  en fonction du temps à la température  $T_3$ . ( On précisera la quantité de matière finale de  $\text{N}_2\text{O}_4$ )

**Exercice 12**

On considère l'équilibre schématisé par l'équation :

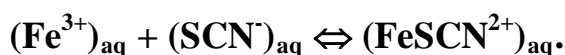


$\text{N}_2\text{O}_4$  est un gaz incolore et  $\text{NO}_2$  est un gaz jaune brun. Les expériences sont réalisées dans un récipient de volume  $V=10$  L.

- Dans le récipient, initialement vide, on introduit 0,25 mole de  $\text{NO}_2$  à  $60^\circ\text{C}$ .
  - Calculer la fonction des concentrations  $\pi$ . Déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction.
  - Comment varie l'intensité de la couleur du système chimique au cours de la réaction qui se produit.
  - Le système étant en équilibre dynamique, on le refroidit jusqu'à la température  $25^\circ\text{C}$  en maintenant la pression constante. La couleur du mélange devient plus claire. Déduire, en le justifiant, le caractère énergétique de la réaction directe ( réaction de dissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ).
- Dans une deuxième expérience, on introduit, dans le récipient vide,  $n_0=0,25$  mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à la température de  $25^\circ\text{C}$ . A l'équilibre dynamique, le récipient renferme 0,304 mole gazeuze.
  - Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
  - Calculer l'avancement final  $x_f$  de la réaction, puis déduire la valeur du taux d'avancement final  $\tau_f$ .
  - Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de la réaction en fonction de  $n_0$ ,  $V$  et  $\tau_f$ . Calculer  $K$ .
  - Le système étant en équilibre dynamique et à température constante.
    - Faut il augmenter ou diminuer la pression du système chimique pour rendre sa couleur plus foncée.
    - Quel est l'effet d'une augmentation de pression du mélange sur la valeur de  $\tau_f$  et sur celle de  $K$ .

**Exercice 13**

On considère l'équilibre chimique auquel aboutit la réaction de formation du complexe de couleur rouge sang de thiocyanatofer  $\text{FeSCN}^{2+}$  à partir des ions fer III ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et des ions thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ), dont l'équation est symbolisée par :



A une température  $T$  constante, on réalise à  $t=0$ , un mélange de volume  $V$  constant contenant  $a$  mol d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $b$  mol d'ions  $\text{SCN}^-$ .

- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de la réaction étudiée en fonction de  $x_f$ ,  $a$ ,  $b$  et  $V$ .
- dans le cas où le mélange initial est équimolaire :
  - Montrer que le taux d'avancement final vérifie l'équation :  $\tau_f^2 + A \cdot \tau_f + 1 = 0$ . Donner l'expression de  $A$  en fonction de  $a$ ,  $V$  et  $K$  et calculer sa valeur.
  - Calculer le taux d'avancement final de la réaction, en déduire alors les concentrations des différents constituants du système à l'équilibre dynamique.

On donne :  $K=100$  à la température  $T$   $V=0,5$  L et  $a=10^{-2}$  mol.

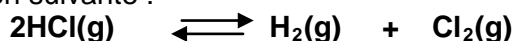
- le mélange étant en équilibre, on diminue la température du mélange réactionnel, on constate que la couleur rouge sang du mélange s'atténue. Préciser, en le justifiant, le caractère énergétique de la réaction étudiée.

4°) Le système chimique est à l'équilibre à la température T, Dire en le justifiant, dans quel sens évolue la réaction suite à un ajout :

- D'une masse m de chlorure de fer III ( $\text{FeCl}_3$ ), sans variation sensible du volume du système.
  - De **0,5 L** d'une solution de thiocyanate de sodium ( $\text{NaSCN}$ ) de concentration molaire  $C=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 5°) L'augmentation de pression, à température constante, a-t-elle une influence sur l'équilibre chimique du système ? justifier la réponse.

### Exercice 14

A température élevée, le chlorure d'hydrogène HCl se décompose en dihydrogène  $\text{H}_2$  et dichlore  $\text{Cl}_2$  ; cette réaction est modélisée par l'équation suivante :



Dans une enceinte de volume constant on introduit  $n_0=0,2 \text{ mol}$  de chlorure d'hydrogène gazeux.

1- La température du système chimique est  $T_1 = 2000^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un dispositif approprié on suit l'évolution de la quantité de matière du chlorure d'hydrogène en fonction du temps. Les résultats obtenus sont consignés dans le graphe de la **figure-1**.

a- Déterminer le taux d'avancement final de la réaction.

b- La réaction est elle totale ou limitée ? Justifier la réponse.

2- On répète l'expérience précédente à une température  $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ , le système chimique évolue vers un nouvel état d'équilibre où le taux d'avancement final de la réaction est  $\tau_f' = 0,4$ .

a- La diminution de température favorise-t-elle la décomposition du chlorure d'hydrogène ? cette réaction est elle endothermique ou exothermique ? Justifier la réponse.

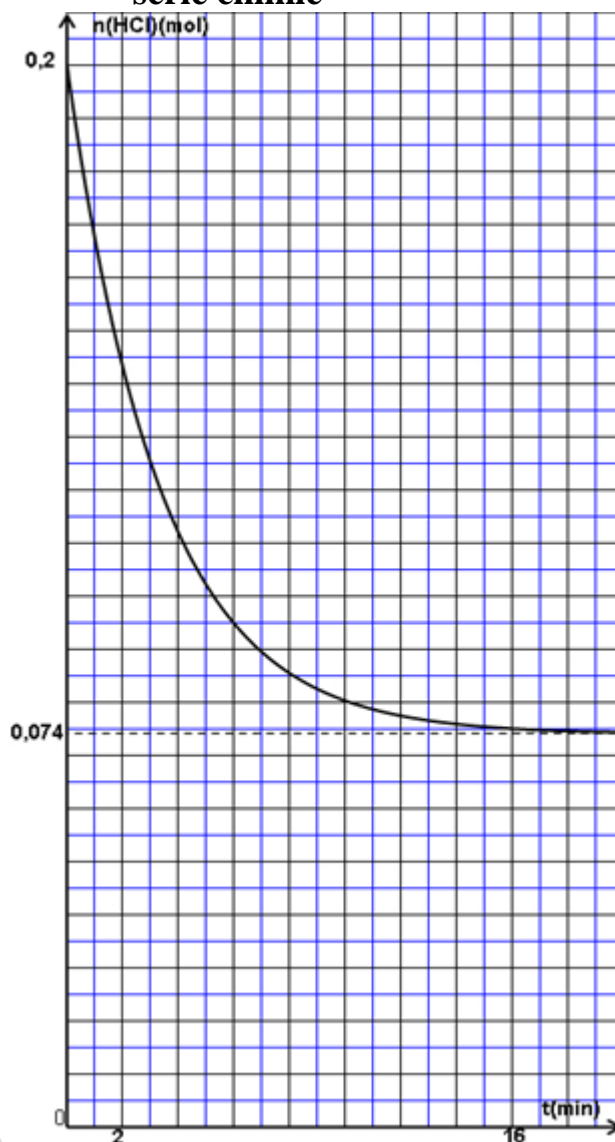
b- Tracer sur le même graphe de la **figure-1** l'allure de l'évolution de la quantité de matière de HCl au cours du temps à la température  $T_2$ .

3- Le système chimique est en état d'équilibre à la température  $T_1$ , on introduit dans l'enceinte **0,074** mole de gaz ammoniac  $\text{NH}_3$ . On suppose que l'ammoniac réagit seulement avec le chlorure d'hydrogène selon l'équation  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$  (cette réaction est rapide et totale).

a- Déterminer la nouvelle composition initiale du système chimique.

b- Dans quel sens évolue le système ? justifier la réponse.

4- Le système est a nouveau à l'état d'équilibre à la température  $T_1$ , une diminution de pression a-t-elle un effet sur l'équilibre du système ? justifier.



### pH des solutions aqueuses

#### EXERCICE 1 4

Les mesures sont faites à 25°C .

On dispose de deux solutions de monobases de concentrations molaires inconnues :

La solution (S<sub>1</sub>) , de concentration molaire C<sub>1</sub> , a un pH<sub>1</sub> = 11 .

La solution (S<sub>2</sub>) , de concentration molaire C<sub>2</sub> , a un pH<sub>2</sub> = 10,7 .

Afin d'identifier ces deux solutions , on les dilue 10 fois . La solution (S<sub>1</sub>') a un pH<sub>1</sub>' = 10 et la solution (S<sub>2</sub>') a un pH<sub>2</sub>' = 10,2 .

1°) **a)** Montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration initiale C est donné par la relation  $\text{pH} = 14 + \log C$  si la solution n'est pas très diluée .

**b)** En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monobase forte .

**c)** Quelle conclusion peut-on tirer en ce qui concerne les solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) ?

2°) La solution (S<sub>2</sub>) est une solution d'ammoniac dont le pK<sub>a</sub> du couple ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub> ) est 9,2 .

**a)** Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac dans l'eau .

**b)** Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution (S<sub>2</sub>) autres que l'eau .

**c)** Exprimer la concentration C<sub>2</sub> de la solution (S<sub>2</sub>) en fonction de pH<sub>2</sub> et pK<sub>a</sub> . Calculer la valeur de C<sub>2</sub> puis celle de C<sub>2</sub>' .

**d)** Calculer les taux d'avancement finaux  $\tau_f$  et  $\tau_f'$  de l'ammoniac dans la solution (S<sub>2</sub>) et (S<sub>2</sub>') . Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'ionisation d'une base faible ?

**EXERCICE 15 ( Bac 98 )**

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

En dissolvant chacune des trois bases  $B_1$  ,  $B_2$  et  $B_3$  dans de l'eau pure , on prépare respectivement trois solutions aqueuses basiques ( $S_1$ ) , ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de concentrations initiales identiques  $C_1=C_2=C_3$  .

On oublie de coller une étiquette portant le nom de la solution sur chaque flacon . Seule l'une des bases correspond à une base forte ( l'hydroxyde de sodium NaOH ) . Chacune des deux autres étant une base faible .

Pour identifier chaque solution , on mesure son pH et on porte les résultats dans le tableau suivant :

	( $S_1$ )	( $S_2$ )	( $S_3$ )
pH	11,1	13	10,6

1°) a) Classer les bases  $B_1$  ,  $B_2$  et  $B_3$  par ordre de force croissante ; justifier le choix adopté .

b) En déduire celle des trois bases qui correspond à NaOH ; déterminer la valeur de la concentration de sa solution .

2°) a) Exprimer le pKa d'une solution de base faible B en fonction de son pH , de sa concentration initiale C et du pKe . B est l'une des deux bases faibles utilisées dans l'expérience décrite ci-dessus . On supposera que, suite à la dissolution , la concentration de la base restante est pratiquement égale à C .

b) Calculer le pKa de chacune des deux bases faibles.

c) Identifier chacune des deux bases faibles en utilisant la liste des valeurs de pKa de quelques bases consignées dans le tableau suivant :

	Aziridine	Morphine	Ammoniac	Ephedrine	Ethylamine
pKa	8,01	8,21	9,25	9,96	10,7

**Exercice 16:**

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

On dispose d'un volume  $V_0= 50\text{mL}$  d'une solution aqueuse  $S_0$  d'une base de formule  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (méthylamine), de concentration molaire  $C_0$  et de l'eau distillée. La mesure du pH de  $S_0$  , donne :pH= 12,2.

1°/On veut préparer, à partir de  $S_0$  une nouvelle solution  $S_1$  , de volume  $V_1 = V_0$  mais de concentration molaire  $C_1 = C_0 /10$ . Expliquer la procédure suivie pour préparer  $S_1$  et donner la liste du matériel utilisé et les valeurs des grandeurs mesurées.

2°/La mesure du pH de la solution  $S_1$  , donne  $\text{pH}_1 = 11,7$ .

a- Montrer que le pH d'une base, de concentration molaire C, supposée faiblement ionisée s'écrit  $\text{pH} = \frac{1}{2} ( \text{pKa} + \text{pKe} + \log C )$ .

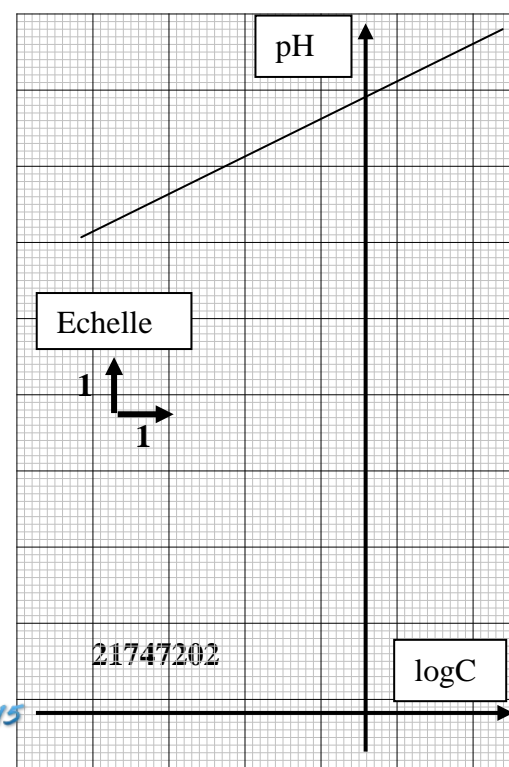
b- Déterminer la variation de pH au cours d'une dilution 10 fois d'une solution de base faible. Déduire que  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est une base faible et écrire son équation de dissolution dans l'eau.

3°/L'étude expérimentale des variations du pH de cette solution en fonction de  $\log C$  a permis de tracer la courbe ci-contre :

A partir de la courbe ,:

14

GRS el GAZELLA



a- Montrer que Le  $pK_a$  du couple  $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$  est égal à 10,7.

b- Déterminer la valeur de la concentration  $C_1$  de  $S_1$  puis déduire  $C_0$ , concentration de la solution initiale.

4°/De la solution  $S_1$ , on prélève un volume  $V_b = 20\text{mL}$  auquel on ajoute un volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de concentration molaire  $C_a = 2.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution de  $pH = 10,7$ .

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction ayant eu lieu dans ce mélange et montrer quelle est totale.

b- Calculer le volume  $V_a$  d'acide versé.

### Exercice17

On prépare au laboratoire une solution aqueuses  $S_1$  d'acide méthanoïque de concentration initiale  $C_1 = 5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH donne  $pH_1 = 2,5$ .

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide méthanoïque dans l'eau.

2. Dresser un tableau d'avancement de la réaction en fonction de l'avancement volumique final  $y_f = \frac{x_f}{V}$  et  $C_1$ .

3. En négligeant les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

a) Etablir l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide méthanoïque en fonction du taux d'avancement final  $\tau_f$ ,  $C_1$ .

b) En déduire que si l'acide est faiblement dissocié dans l'eau le pH de la solution s'écrit :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_1).$$

4. On prépare au laboratoire différentes solutions aqueuses d'acide méthanoïque dont on mesure le pH. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après:

Solutions	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$
$C(\text{mol.L}^{-1})$	$5.10^{-2}$	$1.10^{-2}$	$5.10^{-3}$	$1.10^{-3}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-5}$
pH	2,5	2,9	3,1	3,5	4,2	5,1

Faire la liste du matériel nécessaire pour préparer un volume  $V_2 = 100\text{mL}$  de solution  $S_2$  à partir de la solution  $S_1$ . Indiquer le mode opératoire suivi.

5. Tracer sur papier millimétré et sur le même graphique:

- le graphe représentant l'évolution de la valeur du pH en fonction de  $(-\log c)$  ;

- le graphe  $pH = (-\log c)$ . On prendra l'échelle suivante:

- en abscisses: 2 cm pour une unité de  $(-\log c)$  ;

- en ordonnées: 2 cm par unité de grandeur (pH).

6. a- À l'aide du graphe, montrer que la transformation entre l'acide méthanoïque et l'eau devient quasi-totale pour des dilutions élevées. En déduire l'effet de la dilution sur la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau.

b- Montrer que pour des dilutions faibles la courbe nous permet de déterminer une valeur approchée du  $pK_A$  du couple de l'acide méthanoïque.

### Exercice 18

Toutes les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$ . On donne  $k_e = 10^{-14}$ .

On prépare des solutions aqueuses d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentrations molaires différentes  $C$  et on mesure leurs pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$
$C(10^{-2}\text{mol.L}^{-1})$	10	5	1	0,5
pH	2.9	3.05	3.4	3.55

1°) Ecrire l'équation de la réaction de l'ionisation de l'acide dans l'eau.

2°) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

3°) On considère la solution  $S_1$

a – Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de l'ionisation de l'acide, en fonction de  $C_1$  et du  $pH_1$  de la solution  $S_1$ .

b – Calculer  $\tau_f$  et vérifier alors que la réaction est très limitée.

c – Etablir l'expression du pH de ces solutions en fonction de C , pka

d – De combien varie le pH de l'une de ces solutions lorsqu'on la dilue 10 fois ? Préciser si cette variation est une augmentation ou une diminution.

4°) a – Tracer la courbe de variation du pH en fonction de log C .

b – En déduire la valeur du pka du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

### Exercice 19

Soit un monoacide AH en solution aqueuse diluée, de concentration molaire C.

1) a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'acide avec l'eau.

b) Dresser le tableau d'avancement (en utilisant l'avancement volumique y).

c) Exprimer le taux d'avancement final de la réaction de dissolution de l'acide en fonction de son pH et de sa concentration molaire initiale C.

2) Le tableau suivant comporte les renseignements concernant deux solutions aqueuses diluées ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) d'acides respectifs  $A_1\text{H}$  et  $A_2\text{H}$  et de même concentration molaire.

$A_1\text{H}$		$A_2\text{H}$
<b>pKa<sub>1</sub></b>		<b>pKa<sub>2</sub></b>
<b><math>C_1=3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></b>		<b><math>C_2= C_1</math></b>
<b>pH<sub>1}=3,10</sub></b>		<b>pH<sub>2}=2,9</sub></b>

a- Calculer le taux d'avancement final de la réaction de dissolution de chaque acide dans l'eau.

b- Montrer que les deux acides sont faibles. Préciser, en le justifiant, l'acide le plus fort.

c- Comparer pKa<sub>1</sub> et pKa<sub>2</sub>.

d- Calculer pKa<sub>2</sub> sachant que  $A_2\text{H}$  est faiblement ionisé et que son  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_2 - \log C)$ .

3 Un prélèvement de volume  $V_2=10 \text{ mL}$  de la solution ( $S_2$ ) est soumis à une dilution au dixième, on obtient ainsi une nouvelle solution  $S'_2$  ayant un  $\text{pH}=\text{pH}'_2$ . Voila la liste de **matériel pouvant être utile à la dilution** : fiole jaugée de 50 mL ; fiole jaugée de 100 mL ; pipette à deux traits de jauge de 10mL ; pipette à deux traits de jauge de 5mL ; de l'eau distillée.

a) Décrire la démarche expérimentale à suivre, en précisant le matériel choisi parmi << **matériel pouvant être utile à la dilution** >>, pour effectuer une dilution au dixième.

b) Calculer la valeur de  $\text{pH}'_2$ . Déduire le taux d'avancement final après dilution.

c) Comparer le taux d'avancement final de la réaction de dissolution de l'acide  $A_2\text{H}$  avant et après dilution. Conclure

### Exercice 20

Toutes les solutions sont prises à la température **25°C**, température à laquelle **pK<sub>e</sub> = 14**.

On dispose de quatre solutions  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , et  $S_4$

Solution	C(mol.L <sup>-1</sup> )	pH
$S_1$ (HCl)	<b><math>C_1</math></b>	<b>2,90</b>
$S_2$ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	<b><math>C_2= 0,10</math></b>	<b>2,90</b>
$S_3$ ( $\text{HCOOH}$ )	<b><math>C_3= C_2</math></b>	<b>2,40</b>
$S_4$ ( $\text{NH}_3$ )	<b><math>C_4= 5.10^{-2}</math></b>	<b>10,95</b>

1- Montrer que l'acide éthanoïque  **$\text{CH}_3\text{COOH}$**  est faible.

2- a- Sachant que l'acide chlorhydrique est fort, comparer sans calcul  $C_1$  et  $C_2$ . Justifier.

b- Calculer  $C_1$ .

3- On considère la solution  $S_2$  d'acide éthanoïque

a- Dresser le tableau d'évolution de cette réaction au cours du temps puis calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.

b- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_{2f}$  de la réaction. Montrer que  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est faiblement ionisé.

c- Etablir alors la relation suivante :  **$K_a = C_2 \cdot \tau_{2f}^2$** . Calculer le pKa du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

d- En utilisant la relation précédente, montrer que la dilution favorise l'ionisation d'un acide faible.

4- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_{3f}$  de l'acide méthanoïque. Dire, en le justifiant, si  $\text{HCOOH}$  est plus fort ou plus faible que  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

5- Dans la suite, on suppose que la base  $\text{NH}_3$  est faiblement ionisée.



- a- Donner l'expression de son pH en fonction de  $pK_e$ ,  $C_4$  et de  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$ .
- b- A un volume  $V_0=5\text{ mL}$  de la solution  $S_4$  on ajoute un volume d'eau  $V_e$  pour obtenir une solution  $S'_4$  d'ammoniac de concentration molaire  $C'_4=2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ .
- Décrire le protocole expérimental permettant d'obtenir  $S'_4$ .
- Calculer le pH de  $S'_4$  ainsi que  $V_e$ .

**Exercice 21**

On dispose de trois solutions aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) d'ammoniac (de  $\text{pH} > 8$ ). L'ammoniac  $NH_3$  est une base faiblement ionisée

- 1)
  - a- Écrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.
  - b- Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction, sachant que la concentration molaire de la solution obtenue est notée C.
  - c- Montrer que le pH d'une solution d'ammoniac, de concentration molaire C peut s'écrire sous la forme :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C) ; \text{ avec } \text{pK}_a \text{ est}$$

celui du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

- 2) Les mesures de pH des solutions ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) ont permis de tracer la courbe de la figure 1

Déterminer graphiquement l'équation de la fonction  $\text{pH} = f(\log C)$  puis déduire le  $\text{pK}_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

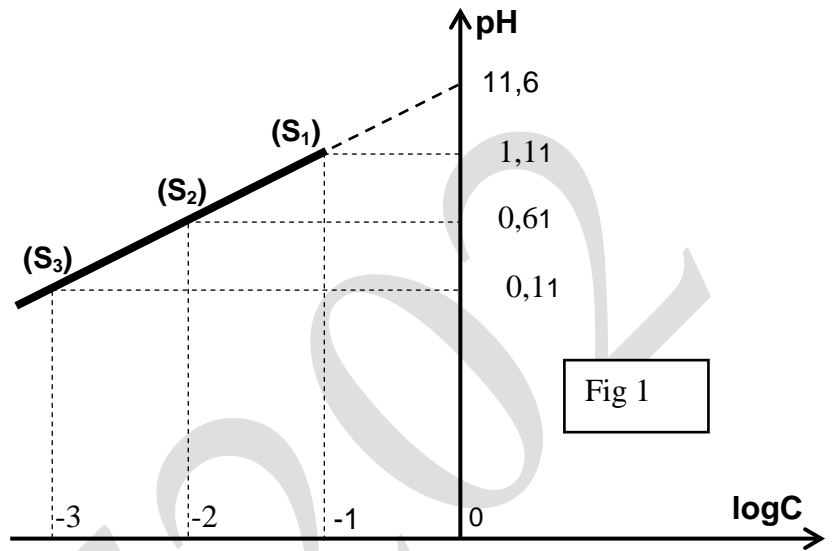


Fig 1

**Exercice 22**

I-/ Au laboratoire de chimie, Monsieur Mustapha (Laborantin) a préparé deux solutions acides ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) renfermant respectivement un acide  $A_1H$  et  $A_2H$ , l'un est faible l'autre est fort, mais il a oublié de coller l'étiquette correspondante sur chaque flacon. Pour identifier les solutions on a prélevé un volume  $V=20\text{ mL}$  de chacune d'elles et on a mesuré son pH, on a trouvé  $\text{pH}_1=2,9$  pour ( $S_1$ ) et  $\text{pH}=2$  pour ( $S_2$ ).

- 1- Calculer la quantité de matière d'ions  $H_3O^+$  dans chaque prélèvement.
- 2- On a réalisé une dilution au dixième des prélèvements précédents de ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) on a obtenu respectivement deux solutions  $S'_1$  et  $S'_2$  puis on répété la mesure de pH, on a trouvé  $\text{pH}'_1=3,4$  pour ( $S'_1$ ) et  $\text{pH}'_2=3$  pour ( $S'_2$ ).
- a- Calculer la quantité de matière d'ions  $H_3O^+$  dans ( $S'_1$ ) et ( $S'_2$ ).
- a- Comparer les quantités de matière d'ions  $H_3O^+$  avant et après dilution puis identifier la solution d'acide faible.

II-/

- 1- La solution d'acide faible, préparée précédemment, renferme de l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration molaire C, à partir de cette solution, qu'on notera (S), et par dilution, on désire préparer trois solutions ( $S_a$ ), ( $S_b$ ) et ( $S_c$ ) de même volume  $V'=50\text{ mL}$  et de concentrations molaires respectives  $C_a = \frac{C}{5}$ ;

$C_b = \frac{C}{10}$  et  $C_c = \frac{C}{20}$ . Pour préparer ces solutions, on dispose du matériel suivant :

- Deux pipettes à deux traits de jauge de 5 mL et de 10 mL.
- Une pipette graduée de 5 mL.
- Deux fioles jaugées de 50 mL et de 100 mL.

a- Montrer que le volume prélevé  $V_p$  de la solution (S) pour préparer ( $S_b$ ) est  $V_p = \frac{C_b V'}{C}$

b- Décrire le mode opératoire qui nous permet de préparer la solution ( $S_b$ )

2- On donne le tableau de variation du taux d'avancement final  $\tau'_f$  de la réaction de dissociation de l'acide éthanoïque en fonction du volume prélevé  $V_p$  pour préparer les trois solutions ( $S_a$ ), ( $S_b$ ) et ( $S_c$ ).

a- Compléter le tableau.

b- Tracer le graphe qui représente  $\log \tau'_f = f(\log V_p)$ .

3-

a- Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

b- Établir l'expression du taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de dissociation de l'acide éthanoïque en fonction de  $K_a$  constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $C$  la concentration molaire de l'acide. (l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est faiblement ionisé).

c- Déduire l'expression de  $\tau'_f$  taux d'avancement final de l'acide éthanoïque après dilution en fonction de  $K_a$ ,  $C$ ,  $V'$  (volume de la solution diluée) et  $V_p$  (volume prélevé pour préparer la solution diluée).

d- Justifier théoriquement l'allure de la courbe

Sachant que le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  est égal à 4,8, déterminer à partir du graphe tracé, la concentration molaire de la solution initiale de l'acide éthanoïque

**Exercice 23:**

On dispose de deux solutions aqueuses de deux bases  $B_1$  et  $B_2$  de même concentration molaire  $C=0,1\text{mol.L}^{-1}$  et de pH respectifs  $\text{pH}_1=13$  et  $\text{pH}_2=11,1$ .

1- Etablir l'expression du taux d'avancement final  $\tau_f$  d'une base B.

2- Montrer que  $B_1$  est une base forte et que  $B_2$  est une base faiblement ionisée.

3- a- Montrer que la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $B_2\text{H}^+/B_2$  s'écrit sous la forme  $K_a = \frac{Ke}{c \cdot \tau_f^2}$ .

b- Déduire l'expression du pH de  $B_2$  en fonction de  $C$ ,  $\text{p}K_e$  et  $\text{p}K_a$ .

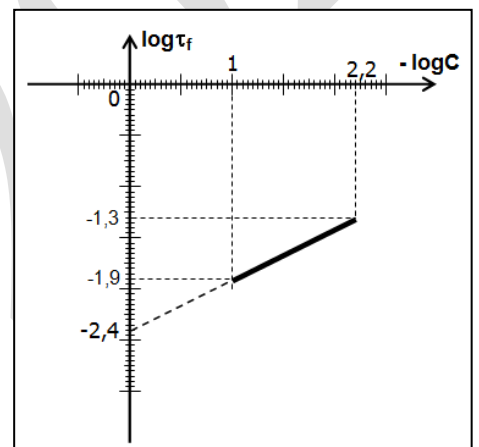
4- On prépare différentes solutions de la base  $B_2$  dont les concentrations molaires sont inférieures à  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  et supérieures à  $6,3 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ . On a déterminé le taux d'avancement final  $\tau_f$  de chaque solution ce qui nous a permis de tracer la courbe ci-contre.

a- Justifier l'allure de la courbe.

b- En exploitant la courbe :

- Déterminer le  $\text{p}K_a$  du couple  $B_2\text{H}^+/B_2$ .

- Montrer que la dilution favorise l'ionisation d'une base faible.



**Exercice 24 :**

On dispose d'une solution ( $S_0$ ) d'un acide faible  $A_1\text{H}$  qu'on dilue avec de l'eau distillée afin de préparer trois autres solutions  $S_1$  ;  $S_2$  et  $S_3$  de même volume  $V=100\text{ mL}$ .

1- Les concentrations et les pH des solutions

précédentes sont consignés dans le tableau suivant :

a - Etablir l'expression du pH d'un acide faible faiblement ionisé (on néglige les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'ionisation propre de l'eau) en fonction du  $\text{p}K_a$  et de  $\log C$ .

Solution	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,1	0,05	0,01	0,0025
pH	2,40	2,55	2,90	3,20

b- Décrire le mode opératoire pour préparer la solution  $S_2$  à partir de  $S_0$ . Préciser la verrerie utilisée parmi la liste suivante :

Flûte jaugée de volume : 100 mL ; 250 mL ou 500 mL.

Pipette graduée de volume : 5 mL ; 10 mL ou 20 mL.

Pissette d'eau distillée.

c- Compléter le tableau ci-dessus. Conclure.

d- Tracer le graphe représentant les variations du pH en fonction de  $-\log C$  ( $\text{pH}=f(-\log C)$ ).

On donne l'échelle suivante :

Axe de  $-\log C$  : 0,2 → 1 cm et Axe de pH : 0,4 → 1 cm

e- déduire le  $\text{p}K_a$  du couple acide-base  $A_1\text{H}/A_1^-$ .

2- On considère deux acides  $A_2\text{H}$  et  $A_3\text{H}$  faiblement ionisés dont les concentrations molaires et les pH sont donnés dans le tableau suivant :

Classer les trois acides  $A_1\text{H}$  ;  $A_2\text{H}$  et  $A_3\text{H}$  par ordre de force croissante.

Solution	à partir de la solution ( $S_0$ )	
Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$C_2=0,09$	$C_3=0,08$
pH	$\text{pH}_2= 2,83$	$\text{pH}_3= 2,65$

3- On donne dans le tableau suivant le pKa de quelques couples acide-base, identifier les trois acides.

Couple acide-base	HF/F <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	HCN/CN <sup>-</sup>	HCOOH/HCOO <sup>-</sup>
pKa	3,17	4,2	4,62	9,21	3,8

## Les piles

### Exercice :25

On considère la pile symbolisée par : Cu /Cu 2+ (1molL-1) // Fe2+(1molL-1) / Fe

1- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

2- La mesure de la force électromotrice (f.é.m) donne E= - 0,78 V

a- Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui du mouvement des électrons dans le circuit extérieur

b- Calculer la constante d'équilibre K relative à l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.

Comparer les couples redox Cu<sup>2+</sup> /Cu et Fe 2+ /Fe

c- Ecrire l'équation de la réaction chimique spontanée lorsque la pile débite dans un circuit extérieur.

d- Calculer les concentrations atteintes par Cu 2+ et Fe 2+ lorsque la pile cesse de débiter du courant électrique. On supposera que les volumes des solutions de droite et de gauche restent constants et égaux.

### Exercice :26

On considère les couples rédox suivants:

Couple (1): Pb<sup>2+</sup>/Pb E° Pb<sup>2+</sup>/Pb = -0,13 V

Couple (2): M<sup>2+</sup>/M<sub>1</sub>

Couple (3): M<sup>2+</sup>/M<sub>2</sub> M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> sont deux métaux inconnus.

1°) A l'aide des couples (1) et (2) on réalise la pile P1 dont l'expression de sa fém. E<sub>1</sub> est donnée par la relation E<sub>1</sub> = E°<sub>1</sub> - 0,03 log ([Pb<sup>2+</sup>]/[ M<sup>2+</sup>])

a) Donner l'équation chimique associée à la pile P1. En déduire son symbole.

b) La f.é.m. de cette pile vaut 0,05 V quand [Pb<sup>2+</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et [ M<sup>2+</sup>] = 1 mol.L<sup>-1</sup>. Calculer la valeur du potentiel normal du couple M<sup>2+</sup>/M<sub>1</sub> et celle de la constante d'équilibre relative à la réaction spontanée.

c) Après une durée suffisamment longue, la fém. de cette pile prend la valeur E'<sub>1</sub> = 0,035V. Calculer les concentrations molaires [Pb<sup>2+</sup>] et [ M<sup>2+</sup>] à cet instant. On suppose que les solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume.

2°) On réalise maintenant la pile P2 symbolisée par : M<sub>1</sub> / M<sup>2+</sup> (1mol.L<sup>-1</sup>) // M<sup>2+</sup> (1mol.L<sup>-1</sup>) /M<sub>2</sub>

a) Sachant qu'une lame du métal M<sub>2</sub> n'est pas attaqué par une solution d'acide chlorhydrique. Schématiser la pile P2 et préciser ses pôles.

b) La pile P2 cesse de débiter un courant quand [ M<sup>2+</sup>] / [ M<sup>2+</sup>] = 10<sup>16</sup> Calculer sa f.é.m. initiale.

### Exercice :27

1) On réalise la pile P1 : Pt /H<sub>2</sub> (1atm), H<sup>+</sup> (1mol L<sup>-1</sup>) // Pb<sup>2+</sup> (1mol L<sup>-1</sup>) /Pb.

La f.é.m normale de cette pile est égale à -0,13V.

a) Faire un schéma avec toutes les précisions nécessaires de la pile P1 .

b) préciser le sens du courant dans le circuit extérieur et écrire l'équation de la réaction spontanée.

c) Le pont salin est une solution saturée de K<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> . Quel est son rôle.

d) Que peut on déterminer à l'aide de cette pile ?

2) On réalise la pile P2 en associant les deux couples Ox/red suivants : Pb<sup>2+</sup>/Pb à droite et Co<sup>2+</sup>/Co à gauche. On donne E° (Co<sup>2+</sup>/Co)= -0,28V.

a) Donner le symbole de la pile P2 et écrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

b) Déterminer la f.é.m normale de la pile P2 et la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.

c) Les concentrations initiales de Pb<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> sont C<sub>1</sub>=5.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> et C<sub>2</sub>. Calculer C<sub>2</sub> si la f.é.m est égale à E= 0,111V.

d) Déterminer les concentrations de Pb<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> lorsque la pile cesse de débiter un courant.

On suppose que la solution, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume. v=100mL.

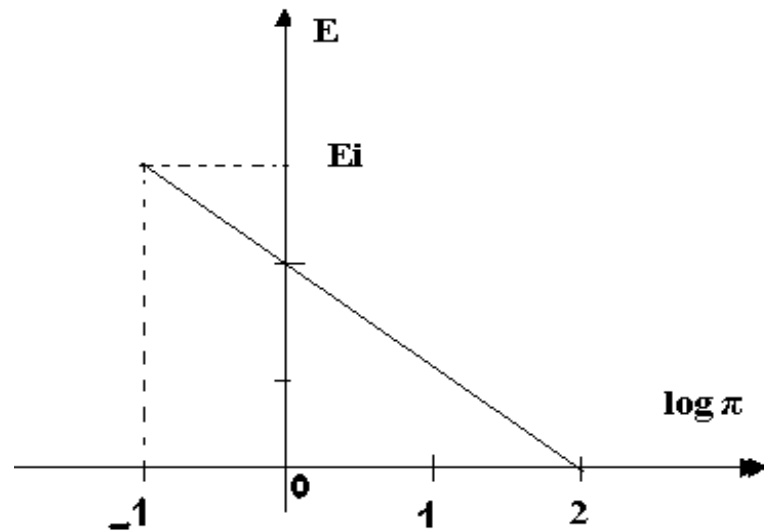
Calculer la variation de la masse de l'électrode de Pb. Sachant que la masse molaire de Pb = 207 g.mol<sup>-1</sup> .

### Exercice :28

On réalise la pile électrochimique suivante : Co/ Co<sup>2+</sup> (C<sub>1</sub>) // Ni<sup>2+</sup>(C<sub>2</sub>) / Ni .

1°) Faire le schéma de la pile, écrire l'équation de la réaction associée et donner l'expression de la f.é.m initiale  $E_i$  en fonction de la f.é.m normale  $E^\circ$  et du rapport  $C_1/C_2$

2°) On laisse la pile débiter du courant dans un circuit extérieur. La courbe ci-dessous représente la variation de la f.é.m  $E$  de la pile en fonction de  $\log \pi$  avec  $\pi$  la fonction des concentrations de l'équation associée à la pile.



a- Montrer que la constante d'équilibre  $K$  de la réaction associée est égale à 100.

b- En déduire la f.é.m normale  $E^\circ$  de la pile .

Comparer les pouvoirs réducteurs du cobalt et du nickel.

c- Calculer la f.é.m initiale  $E$  de la pile .

3°) Après une durée suffisamment longue, la f.é.m s'annule et la concentration molaire en  $Co^{2+}$  devient  $C'_1=0,49 \text{ mol.L}^{-1}$

a- Quelle est alors la concentration molaire  $C'_2$  de  $Ni^{2+}$  ?

b- Calculer les concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$  sachant que les deux solutions ont le même volume.

**Exercice : 29**

1°/ a- Définir le potentiel normal d'électrode d'un couple redox.

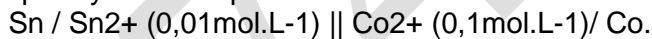
b- Schématiser avec toutes les précisions nécessaires la pile qui permet de le mesurer.

2°/ On considère le tableau suivant :

Pile	Symbole	f.é.m (en V)
P1	$Pt   H_2 (1 \text{atm})   H^+(1 \text{ mol.L}^{-1})    Co^{2+} (1 \text{mol.L}^{-1})   Co$	-0,28
P2	$Pt   H_2 (1 \text{atm})   H^+(1 \text{ mol.L}^{-1})    Sn^{2+} (1 \text{mol.L}^{-1})   Sn$	-0,14

Que représente la f.é.m relative à chaque pile ?

3°/ On considère la pile symbolisée par :



a- Déterminer la f.é.m de cette pile.

b- En déduire l'équation de la réaction spontanée.

c- Déterminer les concentrations de  $Sn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  lorsque la pile cesse de débiter un courant électrique, sachant que le volume  $V$  de la solution du sel d'étain est le même que celui du sel de cobalt.

**Exercice : 30**

On réalise la pile (P) symbolisée par :  $Pb / Pb^{2+} (0,1 \text{mol.L}^{-1}) || Cu^{2+} (1 \text{mol.L}^{-1}) / Cu.$

1°/ a- Représenter le schéma de la pile (P).

b- Ecrire son équation chimique associée.

2°/ Sachant que la f.é.m de la pile est  $E = 0,5V.$

a- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile (P).

b- Déterminer la f.é.m normale  $E_0$  de la pile.

c- Sachant que  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V,$  Décrire, en le justifiant, ce qui se passe si on plonge :

\* une lame de cuivre dans une solution diluée d'acide chlorhydrique.

\* une lame de plomb dans une solution diluée d'acide chlorhydrique.

On donne  $E^\circ(H^+/H_2) = 0 V.$