

REPONSES AUX EXERCICES

CHAPITRE 1

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V. 6/ F. 7/ F. 8/ V.

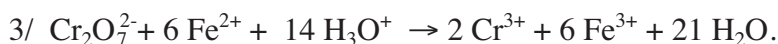
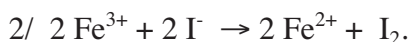
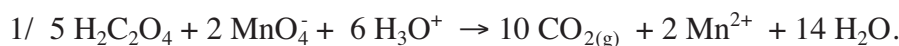
UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

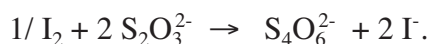
Les transformations suivantes sont des transformations chimiques :

3/ Précipitation des ions fer (II) par les ions hydroxyde. 5/ Synthèse de l'eau. 6/ Corrosion du fer.

Exercice n°2



Exercice n°3



Equation chimique		$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
intermédiaire	x	$6 \cdot 10^{-4} - x$	$8 \cdot 10^{-4} - 2x$	x	2x

Le réactif limitant de la transformation est l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3/ A l'état final la solution est brune puisque I_2 est en excès.

Exercice n°4

1/ Les couples redox mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

2/ $x_1 = 10^{-5}$ mol.

Exercice n°5

1/ L'équivalence est signalée par la décoloration de la solution.

2/ $C = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

3/ $x = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

- 1/ a) Courbe.
 b) $C = 0,48 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2/ a) Non, car cette transformation est instantanée.
 b) $x_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (OH^- est le réactif limitant).

Exercice n°7

- 1/ Dispositif annoté.
 2/ $V_A = 25 \text{ mL}$.
 3/ a) $x = C_o V_o - C_a V$:

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
x (mol)	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$

- b) Courbe.
 c) $t_{1/2} = 32 \text{ min}$.

Exercice n°8

- 1/ a) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- .
 b) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$
 c) Il s'agit d'une transformation lente.
- 2/ a) $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 = 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{I}^-)_0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Or $\frac{n(\text{I}^-)_0}{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0} = 9 > 2$, donc I^- est le réactif en excès.
 b) $[\text{I}_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$. $t_{1/2} = 35 \text{ min}$.
 c) $[\text{I}^-] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°9

- 1/a) $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ et $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
 b) $\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 2/a) $PV = nRT$.
 b) $V = 24,0 \text{ L.mol}^{-1}$.
- 3/ a)

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7
x mol	0	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$11,1 \cdot 10^{-4}$	$12,9 \cdot 10^{-4}$

Courbe.

- b) $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

CHAPITRE 2

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V. 6/ F. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

La réaction d'oxydoréduction est plus rapide dans S₂.

Exercice n°2

1/ Courbe.

2/ a) La vitesse à un instant t d'une réaction est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre deux instants t₁ et t₂ encadrant t lorsque t₂ tend vers t₁.

b) $v(t_1) = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ et $v(t_2) = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

$v(t_2) < v(t_1)$: La vitesse diminue au cours du temps.

Exercice n°3

1/ $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0 \text{ mol}$; $n(\text{I}^-) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{I}_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{SO}_4^{2-}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2/ $v_{\text{moy}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice n°4

Equation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$				
Etat du système	A vancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
initial	0	n_0	$2n_0$	-	-	0
intermédiaire	x	$n_0 - x$	$2n_0 - 2x$	-	-	x

$n_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice n°5

1/ Il s'agit d'une réaction amorcée.

2/ $v_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

- 1/ a) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.
 b) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$.
 c) L'équivalence est détectée par décoloration de la solution.
- 2/ a) $v_{\text{moy}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
 b) $t_0 = 5 \text{ min}$; $t_0 < \frac{t_1 + t_2}{2} = 6 \text{ min}$.
 c) $V = 50 \text{ mL}$.

Exercice n°7

- 1/ a) $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{disparue}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{12} \text{ mol}$.
 b) $C = (6 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{12}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 c)

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
C (mol.L ⁻¹)	0,06	0,047	0,037	0,03	0,023	0,018	0,015	0,011	0,009	0,003

Courbe.

- 2/ a) La vitesse volumique de la réaction $v_v(t)$ diminue au cours du temps.
 b) $v_v(t_1) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice n°8

1/ a)

Equation de la réaction		$3 \text{HNO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$			
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	n_0	0	0	0
intermédiaire	x	$n_0 - 3x$	2x	x	x

$$[\text{HNO}_2] = 0,6 - \frac{3x}{V} \text{ et } [\text{NO}_3^-] = \frac{x}{V}$$

$$\text{b) } v_v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}$$

Pour obtenir la vitesse volumique instantanée de la réaction à partir de chacune des deux courbes précédentes il suffit de calculer la pente de la tangente à chacune des deux courbes au point d'abscisse t.

c) A t = 0, la vitesse est maximale. $v_0 = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

2/ $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$ à $t_0 = 34 \text{ min}$.

$$[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-] \text{ si } x = \frac{0,6V}{4} \text{ . } \quad x(t_0) > \frac{x_f}{2} = \frac{0,6V}{6} \text{ ; donc : } t_0 > t_{1/2}$$

Exercice n°9



b)

Equation de la réaction		$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ glucose + fructose			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	a	b	0	0
intermédiaire	x	a - x	b - x	x	x

c)

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
x (mol)	0	$5 \cdot 10^{-2}$	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$16,25 \cdot 10^{-2}$	$18,15 \cdot 10^{-2}$	$19,05 \cdot 10^{-2}$	$19,54 \cdot 10^{-2}$

Courbe.

2/ a) La vitesse de la réaction diminue au cours du temps.

b) $t_0 = 300$ min.

c) Lorsque t tend vers l'infini, la vitesse de la réaction tend vers zéro. Cette valeur est prévisible car au bout d'un temps infini la concentration du saccharose tend vers zéro.

CHAPITRE 3 VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ V. 5/ F. 6/ V. 7/ V.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ Le citron agit en tant que catalyseur.

2/ Le système S_2 atteint l'état final en premier car sa température est plus élevée que celle de S_1 .

Exercice n°2

$t_1 < t_3 < t_2$ car la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la concentration des réactifs est importante.

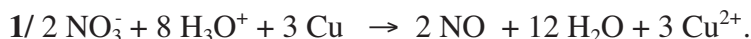
Exercice n°3

En couplant par exemple les expériences n° 1 et n°2, on constate que la vitesse volumique initiale de la réaction augmente quand on augmente la concentration initiale de CH_3Cl .

En couplant les expériences n° 3 et n°4, on constate que la vitesse volumique initiale de la réaction augmente quand on augmente la concentration initiale de Br^- .

La vitesse volumique initiale de la réaction dépend donc des concentrations des réactifs.

Exercice n°4

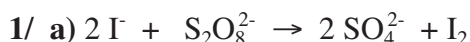


2/ Non, les ions H_3O^+ jouent le rôle de réactif.

Exercice n°5

$v_{02} > v_{01}$ car les concentrations initiales des ions peroxydisulfate dans les deux mélanges sont égales, alors que la concentration des ions iodure est plus grande dans le deuxième mélange que dans le premier mélange.

Exercice n°6



b) Description des deux expériences.

2/ a) Pour les systèmes S_1 , S_2 et S_3 les concentrations des réactifs sont les mêmes.

En passant de S_1 à S_2 le facteur cinétique mis en évidence est la température.

En passant de S_2 à S_3 le facteur cinétique mis en évidence est le catalyseur.

b) Pour bloquer la réaction.

3/ a) Le tableau descriptif d'évolution est le même pour les trois systèmes :

b)

Equation de la réaction		$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement volumique (mol.L^{-1})	Concentration (mol.L^{-1})			
initial	0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}		0
final	y_f	$1,6 \cdot 10^{-2} - 2y_f$	$10^{-2} - y_f$	$2y_f$	y_f

$[\text{I}_2]_1 = [\text{I}_2]_2 = [\text{I}_2]_3 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $V_{\text{vol}_{\text{moy1}}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $V_{\text{vol}_{\text{moy2}}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $V_{\text{vol}_{\text{moy3}}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La réaction dans le système S_3 est plus rapide que dans les systèmes S_2 et S_1 .

Exercice n°7

1/ a) Les ions H_3O^+ jouent le rôle de réactif.

b) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ est le réactif en excès. $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $n(\text{CO}_2)_f = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

2/ a) Les ions Co^{2+} jouent le rôle de catalyseur.

b) Courbes.

Exercice n°8

1/ Les courbes (1) et (2) montrent que la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

Les courbes (2) et (3) montrent que la température est un facteur cinétique.

2/ a) $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_a}{dt}$.

$v_1(0) = 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$; $v_2(0) = 0,42 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ et $v_3(0) = 0,85 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$.

$v_1(0) < v_2(0) < v_3(0)$.

Oui, cette comparaison est prévisible.

b) $t_{1/2} = 17 \text{ min}$.

Exercice n°9

1/ a) $v_v(t) = \frac{dy}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$.

b) $v_{v1}(0) = 0,20 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{semaine}^{-1}$ et $v_{v2}(0) = 0,46 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{semaine}^{-1}$.

c) Oui.

2/ Car la transformation de ClO^- en Cl^- et O_2 est très lente à la température ambiante.

3/ Au contact d'un acide, l'eau de Javel donne lieu à la formation du dichlore qui est un gaz toxique.

4/ Car le rayonnement U.V. provoque des réactions qui transforment les ions hypochlorite.

CHAPITRE 4

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ a 3/ b

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ V.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

A partir de l'instant $t = 10 \text{ min}$, la quantité d'eau oxygénée restante dans le système est égale à $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et elle reste constante.

Equation chimique		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$				
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)				
initial	0	$18 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	-	0	-
intermédiaire	x	$18 \cdot 10^{-3} - x$	$24 \cdot 10^{-3} - 2x$	-	x	-
final	x_f	$18 \cdot 10^{-3} - x_f$	$24 \cdot 10^{-3} - x_f$	-	x_f	-

D'après la courbe : $18 \cdot 10^{-3} - x_f = 6 \cdot 10^{-3}$

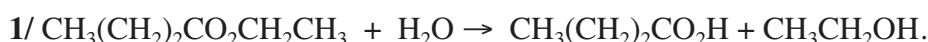
D'où : $x_f = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Comme $x_f = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, en conséquence la quantité de I^- restante est égale à zéro : la réaction qui s'est produite est totale.

Exercice n°2

$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$; d'où : $x_f = x_{\max} \tau_f = 0,76 \times 0,02 = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Soit : $n_{\text{HF}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{\text{F}^-} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Exercice n°3



2/

Equation chimique		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)			
initial	0	1	5	0	0
intermédiaire	x	$1 - x$	$5 - x$	x	x
final	x_f	$1 - x_f$	$5 - x_f$	x_f	x_f

3/ A l'équivalence acido-basique on a: $C_1V_1 = C_2V_2$. On en déduit $C_1 = 2,88 \text{ mol.L}^{-1}$;

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \text{avec } x_f = C_1 \cdot V = 0,634 \text{ mol} \quad \text{et } x_{\max} = 1 \text{ mol} ; \text{ d'où : } \tau_f = 0,634.$$

4/ $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,634 \text{ mol}$; $n_{\text{ester}} = 0,366 \text{ mol}$; $n_{\text{eau}} = 4,366 \text{ mol}$.

Exercice n°4

1/ a) Pour augmenter la vitesse de la réaction d'estérification.

b) Pour bloquer la réaction d'estérification pendant le dosage.

2/ a)

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat	Aancement	Quantités de matière (mol)			
initial	0	0,2	0,5	0	0
intermédiaire	x	0,2 - x	0,5 - x	x	x
final	x_f	0,2 - x_f	0,5 - x_f	x_f	x_f

b) A la date $t = 30 \text{ min}$ on a : $0,2 - x = C \cdot (V - V_0)$; d'où $x = 0,174 \text{ mol}$. $\tau = \frac{x}{x_{\max}} = 0,87$

c) Oui le système est en état d'équilibre après trente minutes, car $\tau = \tau_f$.

3/ $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0,026 \text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0,326 \text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,174 \text{ mol}$.

Exercice n°5

1/ a) On doit équiper les tubes d'un réfrigérant à air pour condenser les vapeurs d'alcool.

b) La trempe sert à bloquer la réaction.

c) La quantité d'acide diminue progressivement au cours du temps : la réaction est lente. La quantité d'acide finale n'est pas nulle ($n(\text{acide})_f = 8 \text{ mmol}$; donc $n(\text{alcool})_f = 0,05 \text{ mol}$) : la réaction est limitée.

d) $n_B = 8 \text{ mmol}$; $n_A = 50 \text{ mmol}$; $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 40 \text{ mmol}$.

e) La vitesse à un instant t de la réaction d'estérification est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre deux instants τ_1 et τ_2 encadrant t lorsque τ_2 tend vers τ_1 .

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}.$$

2/ En diminuant la température la vitesse de la réaction diminue : la courbe (a) correspond à la première expérience et la courbe (b) correspond à la deuxième expérience.

Exercice n°6

1/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

2/ $\tau_f = 0,63$. τ_f est inférieur à l'unité la réaction est limitée.

CHAPITRE 5

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

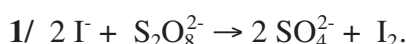
1/ b 2/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ F. 4/ V. 5/ F. 6/ V. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1



2/ P =

3/
$$\frac{[I_2][SO_4^{2-}]^2}{[S_2O_8^{2-}][I^-]^2}$$

Equation chimique		$2 I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
initial	0	90	10	0	0
intermédiaire	y	90 - 2y	10 - y	2y	y

$$\Pi = \frac{2y^2}{(90 - 2y)^2(10 - y)}$$

A t = 30 min, $[I_2] = 5,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, soit : $y = 5,5 \text{ mmol.L}^{-1}$

$\Pi(t_1) = 0$; $\Pi(t_2) = 2,15$.

Exercice n°2

1/ $R'CO_2R + H_2O \rightarrow R'-COOH + R-OH$, au moment du mélange, la fonction des concentrations relative à l'estérification vaut $\pi = 0,39$, elle est différente de K, le système n'est pas dans un état d'équilibre. Comme $\pi > K$ le système évolue dans le sens de l'estérification, sens qui fait rapprocher π de K (en l'amenant à diminuer).

2/

Equation chimique		$R'CO_2R + H_2O \rightleftharpoons R'-COOH + R-OH$			
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,8	0,8	0,5	0,5
final	x_f	$0,8 + x_f$	$0,8 + x_f$	$0,5 - x_f$	$0,5 - x_f$

$$K = \frac{(0,5 - x_f)^2}{(0,8 + x_f)^2} = 0,25 ; \text{ d'où : } x_f = 0,066 \text{ mol.}$$

A l'équilibre, $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,866 \text{ mol}$ et $n_{\text{alcol}} = n_{\text{acide}} = 0,434 \text{ mol}$.

Exercice n°3

1/ $\pi = 0$, donc l'équilibre se déplace dans le sens direct. L'avancement final de la réaction est $x_f = 0,0175$ mol

D'où : $\tau_f = 0,875$.

2/ A l'équilibre : $n_{\text{HF}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol $n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,25 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{\text{F}^-} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 1,75 \cdot 10^{-2}$ mol

Exercice n°4

1/ $2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+}$.

2/ $\Pi = V \frac{(C_2 V_2)^2 (C_3 V_3)}{(C_1 V_1)^2 (C_4 V_4)^2} = 2,5 \cdot 10^4$.

3/ Comme Π est inférieure à K donc le système chimique évolue dans le sens direct (oxydation des ions iodure).

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°5

1/ a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

b) $n(\text{éthanol})_i = 3$ mol, $n(\text{acide})_i = 2$ mol, et $n(\text{eau})_i = 2$ mol.

c) A l'état initial $= 0$; donc le système évolue dans le sens direct.

d) $x_f = 1,33$ mol ;

d'où : $n(\text{éthanol})_f = 1,67$ mol, $n(\text{acide})_f = 0,67$ mol, $n(\text{eau})_f = 3,33$ mol et $n(\text{ester})_f = 1,33$ mol.

2/ a) la nouvelle valeur de Π devient supérieure à K .

b) Dans le sens indirect.

c) $x'_f = 1$ mol ; d'où : $m = 90$ g.

Exercice n°6

1/ a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$.

b) $K > 10^4$; donc la réaction est pratiquement totale.

c) $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$ à l'équilibre dynamique.

2/ a) $\Pi = 1,56 \cdot 10^{-1}$.

b) $\Pi < K$: le système évolue dans le sens direct.

c) $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0$ mol; $n_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mol; $n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Exercice n°7

1/ $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 8,33 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 16,68 \cdot 10^{-3}$ mol.

2/ 3/

Temps (min)	0	5	15	30	45	60	75	90	120	165	180
$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ (mmol)	8,33	6,80	4,30	2,70	2,00	1,73	1,60	1,55	1,48	1,33	1,32
$n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}$ (mmol)	16,68	15,15	12,65	11,05	10,35	10,08	9,95	9,9	9,83	9,68	9,67
$n_{\text{ester}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mmol)	0	1,53	4,03	5,63	6,33	6,60	6,73	6,78	6,85	7	7,01
Π	0	$22,7 \cdot 10^{-3}$	0,30	1,06	1,94	2,49	2,85	3,0	3,23	3,80	4,10

4/ à l'équilibre dynamique, $\Pi = 4$. C'est la valeur de la constante d'équilibre.

Exercice n°8

1/a) courbe

b) A l'état initial du système, la fonction des concentrations associée à l'hydrolyse de l'ester est nulle. Le système évolue donc, dans le sens de l'hydrolyse indiquée par la partie curviligne de la courbe ($0 < t < 70\text{h}$).

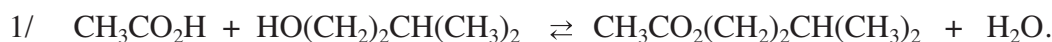
La partie rectiligne correspond à l'état d'équilibre chimique du système ($t > 70\text{h}$).

2/ $n_{\text{ester calculé}} = 0,745 \text{ mol}$; $n_{\text{ester déduit de la courbe}} = 0,780 \text{ mol}$. Les deux valeurs sont proches, on peut conclure que la valeur calculée à partir du résultat du dosage est en accord avec celle déduite de la courbe

3/ $K = 0,25$.

4/ Le système n'est pas en équilibre vu que la fonction des concentrations est infinie. Il évolue dans le sens de l'estérification (réaction inverse).

Exercice n°9



La formule de l'alcool est : $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

2/ $n(\text{acide})_0 = n(\text{alcool})_0 = 3,68 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

3/

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \cdot 10^{-1}$	0	0
final	x_f	$3,68 \cdot 10^{-1} - x_f$	$3,68 \cdot 10^{-1} - x_f$	x_f	x_f

4/ $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]}$ à l'équilibre dynamique.

5/ $\Pi_i = 0$. Comme $\Pi_i = 0 < K$, la réaction d'estérification est possible spontanément.

6/ $x_{\text{max}} = 3,68 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$; $x_f = 2,46 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

7/ $K = 4,07$.

CHAPITRE 6

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ F. 6/ F. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ D'après la loi de modération, une élévation de la température déplace l'équilibre chimique dans le sens endothermique; donc il se produit la réaction directe.

2/ D'après la loi de modération, une diminution de la pression déplace l'équilibre chimique dans le sens qui augmente la quantité de matière de gaz. C'est donc la réaction directe qui se produit.

3/ a) L'addition de $\text{CH}_{4(g)}$ à volume gazeux constant augmente la molarité de $\text{CH}_{4(g)}$:

$[\text{CH}_4] = \frac{n_{\text{CH}_4}}{V_g}$. D'après la loi de modération, une élévation de la molarité de CH_4 déplace

l'équilibre dans le sens qui modère l'augmentation de cette molarité. C'est donc la réaction directe qui se produit.

b) L'addition de $\text{CS}_{2(g)}$ à volume gazeux constant augmente la molarité de $\text{CS}_{2(g)}$. C'est donc la réaction inverse qui se produit.

Exercice n°2

1/ La quantité de méthanol augmente.

2/ Un catalyseur a pour effet d'augmenter la vitesse des réactions seulement. Il est sans effet sur la quantité de CH_3OH présente à l'équilibre dynamique.

3/ La quantité de méthanol diminue.

4/ La quantité de méthanol augmente.

Exercice n°3

1/ Le taux d'avancement de la réaction est plus grand à 60°C qu'à 35°C . Cela prouve que l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de N_2O_4 quand on augmente la température à pression constante. Donc la décomposition du tétraoxyde de diazote N_2O_4 est endothermique.

2/ a) Le système évolue dans le sens de la réaction inverse.

b) Le système évolue dans le sens de réaction directe.

Exercice n°4

1/ Endothermique.

2/ Sens inverse.

Exercice n°5

1/

Equation chimique		$I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 I_{(g)}$	
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)	
initial	0	n	0
final	x_f	$n - x_f$	$2 x_f$

A θ_1 : $n(I)_g = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol et $n(I_2)_g = 3,75 \cdot 10^{-3}$ mol

A θ_2 : $n(I)_g = 2,17 \cdot 10^{-3}$ mol et $n(I_2)_g = 3,915 \cdot 10^{-3}$ mol

2/

La variation de la température de θ_1 à θ_2 a provoqué une diminution de τ_f , c'est-à-dire un déplacement d'équilibre dans le sens inverse sens de la réaction exothermique ; soit $\theta_2 < \theta_1$.

D'où : $\theta_2 = 1273^\circ\text{C}$.

Exercice n°6

1/

Equation chimique		$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2 Cl_{(g)}$	
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)	
initial	0	1	0
final	x_f	$1 - x_f$	$2 x_f$

$$K = \frac{4x_f^2}{V(1-x_f)} ; \text{ d'où : } x_f = 0,117 \text{ mol ; soit : } \alpha = 0,117.$$

2/ $n(Cl)_g = 0,234$ mol

3/ Une diminution de la pression à température constante, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction directe.

Exercice n°7

1/ a) Déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction inverse.

b) Déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction inverse.

2/ Il faut travailler à 25°C .

3/ C'est pour des raisons de cinétique chimique qu'on prépare le SO_3 à 500°C : plus la température est élevée, plus l'équilibre est atteint rapidement.

Exercice n°8

- 1/ a) $n_{(\text{ester})_0} = n_{(\text{eau})_0} = 0,5 \text{ mol}$.
 b) Alcool secondaire.
- 2/ a) La température n'est pas un facteur d'équilibre, car il s'agit d'une réaction athermique.
 - La pression n'est un facteur d'équilibre car le système n'est pas gazeux.
 b) Dans le sens de la réaction d'hydrolyse de l'ester.
 c) Dans le sens de la réaction d'estérification.

Exercice n°9

- 1/ a) $\Pi = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$.
 b) $\Pi(t_1) = 0$.
- 2/ a) $x_f = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	10^{-4}	10^{-4}	0
final	x_f	$10^{-4} - x_f$	$10^{-4} - x_f$	x_f

$$K = \frac{V \cdot x_f}{(10^{-4} - x_f)^2} = 10^3$$

3/ L'ajout des ions hydroxyde fait diminuer la concentration de Fe^{3+} ; l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction inverse.

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$3,6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
final	x'_f	$3 \cdot 10^{-5} + x'_f$	$3,6 \cdot 10^{-5} + x'_f$	$6,4 \cdot 10^{-5} - x'_f$

Exercice n°10

- 1/ La réaction de décomposition de l'ammoniac est endothermique.
- 2/ Une augmentation de la pression, à température constante, déplace le système dans le sens direct qui fait diminuer le nombre de mole totale des gaz. Le tableau confirme la réponse.
- 3/ Pour augmenter la quantité d'ammoniac, on doit réaliser sa synthèse à basse température.
- 4/ Le taux d'avancement final est une fonction croissante de la pression et fonction décroissante de la température. Le rôle du catalyseur, comme la température, est de permettre l'obtention de l'équilibre en un temps plus court ; c'est un facteur cinétique.

CHAPITRE 7

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

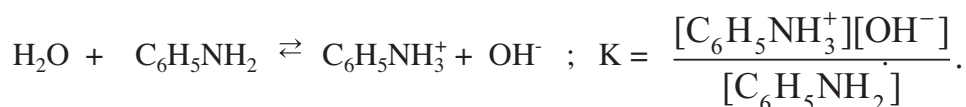
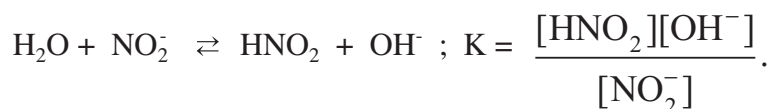
1/ Il s'agit d'une réaction acide-base, car il y a un transfert d'ion H^+ de H_2SO_3 vers PO_4^{3-} ou de HPO_4^{2-} vers HSO_3^- .

2/ Les couples acide/base mis en jeu sont : H_2SO_3 / HSO_3^- et HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} .



$$3/ K = \frac{[HPO_4^{2-}][HSO_3^-]}{[H_2SO_3][PO_4^{3-}]} \quad \text{à l'équilibre dynamique.}$$

Exercice n°2



Exercice n°3

L'acide fluorhydrique HF ($pK_a = 3,45$) est plus fort que l'acide cyanhydrique HCN ($pK_a = 9,30$); donc la base CN est plus forte que la base F .

Exercice n°4

1/ A $25^\circ C$, on a :
 $pK_a + pK_b = 14$

Couple acide-base	pK_b	K_b
HCO_2H / HCO_2^-	11,25	$5,62 \cdot 10^{-12}$
NH_4^+ / NH_3	4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$
HSO_4^- / SO_4^{2-}	12,06	$8,71 \cdot 10^{-13}$
$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$	3,2	$6,31 \cdot 10^{-4}$

2/ Classement des acides du plus fort au plus faible (ordre de force décroissante) :
 HSO_4^- , HCO_2H , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

Classement des bases de la plus faible à la plus forte (ordre de force croissante) :
 SO_4^{2-} , HCO_2^- , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

L'acide le plus fort lui correspond la base la plus faible.

Exercice n°5

1/ a) $K = 5,6 \cdot 10^{11}$.

b) $K = 5 \cdot 10^{-5}$.

c) $K = 1,78 \cdot 10^{-3}$.

2/ HCl est un acide plus fort que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3CO_2^- est une base plus forte que Cl^- .

HF est un acide plus fort que HClO et ClO^- est une base plus forte que F^- .

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide plus fort que HClO et ClO^- est une base plus forte que CH_3CO_2^- .

K permet de comparer entre elles les forces de deux acides et celles de deux bases.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

1/ $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_2\text{H}$

2/ HSO_4^- est un acide plus fort que HCO_2H et HCO_2^- est une base plus forte que SO_4^{2-} .

3/ a) $\Pi_1 = 10$. Comme $\Pi_1 < K = 64,6$, donc c'est la réaction directe qui se produit spontanément dans le système S_1 .

b) $\Pi_2 = 200$. Comme $\Pi_2 > K$, donc c'est la réaction inverse qui se produit spontanément dans le système S_2 .

Exercice n°7

1/ a)

Equation chimique		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,02	-	0	0
final	x_f (mol)	$0,02 - x_f$	-	x_f	x_f

b) $\tau_f = 1,26 \cdot 10^{-2}$.

c) $\tau_f < 1$: l'ammoniac est faiblement ionisée dans l'eau.

d) $\text{p}K_a = 9,2$

2/ a) En ajoutant une faible quantité d'eau on ne modifie pratiquement pas les concentrations des différentes entités présentes. Il n'y a donc pas de déplacement d'équilibre : Le pH de la solution ne varie pratiquement pas.

b) Suite à une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température ; soit la réaction directe qui est exothermique: le pH de la solution augmente.

Exercice n°8

1/ a) $\text{HF} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$. Cette réaction est pratiquement totale car la constante d'équilibre K qui lui est associée est très élevée ($K > 10^4$).

b) $K > 1$, donc HF est un acide plus fort que l'ion méthylammonium.

c) $\text{p}K_a = 10,7$.

2/ a) $\text{p}K_a = 15,74$.

b) $K = K_b = 6,3 \cdot 10^{-4}$, la méthylamine est une base faible.

c) $[\text{OH}^-] < C_2$. Oui, ce résultat est prévisible.

Exercice n°9

1/ Les effets indésirables des pluies acides sont :

- le dépérissement des arbres de certaines forêts ;
- l'acidification des lacs et leur mort biologique ;
- la corrosion des monuments en pierre ;
- la corrosion des constructions métalliques.

2/ Parmi les réactions (1), (2) et (3), seule la réaction : $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est une réaction acide-base. Les couples mis en jeu : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

3/ a) Les $\text{p}K_a$ des couples $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ valent respectivement -2 et -4 ; les deux acides sont donc forts.

$$\text{b) } K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

c) $V_{\text{CO}_2} = 0,213 \text{ L}$.

CHAPITRE 8

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c 3/ c

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ V. 2/ F. 3/ F. 4/ V. 5/ F. 6/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°2

1/ $[\text{OH}^-] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$; l'échantillon est basique.

Exercice n°3

1/ $\text{pH} = 7,3$. L'eau est neutre à n'importe quelle température.

2/ $\text{pH} = 6,8 > 6,5$: la solution est basique.

Exercice n°4

1/ $\text{pH} = 1,70$.

2/ $\text{pH} = 11,30$.

Exercice n°5

1/ $C = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $\tau_{f1} = 1,17 \cdot 10^{-2}$ et $\tau_{f2} = 4,90 \cdot 10^{-4}$.

3/ a) La constante d'acidité de l'acide éthanoïque est supérieure à celle de l'acide hypochloreux; donc CH_3COOH est plus fort que HClO .

b) $\tau_{f1} > \tau_{f2}$: la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est, à concentrations égales, plus avancée que celle de l'acide hypochloreux avec l'eau : l'acide éthanoïque est plus fort que l'acide hypochloreux.

Exercice n°6

1/ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2/ $n = 6,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°7

1/ a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $C = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $V = 2,2 \text{ L}$.

2/ a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: l'acide éthanoïque est un acide faible.

b) $\tau_f = 2 \cdot 10^{-3}$.

3/ a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 5,01 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $\text{p}K_a = 4,6$.

4) $K = 50,1$.

$K < 10^4$: La réaction entre l'acide monochloroéthanoïque et l'ion éthanoate est limitée.

Exercice n°8

1/ Le protocole expérimental : A l'aide d'une pipette appropriée on prélève V mL de (S_{0B}), on l'introduit dans une fiole jaugée de capacité $V_n = n \cdot V$, on ajoute de l'eau distillée tout en agitant pour homogénéiser et on ajuste le volume du mélange à V_n .

2/ a) voir cours.

b) voir cours

c) $\text{p}K_{a1} = 9$; $\text{p}K_{a2} = 4$; $K_{a2} > K_{a1}$: l'acide AH est plus fort que l'acide BH^+ . La base B est plus forte que la base A^- .

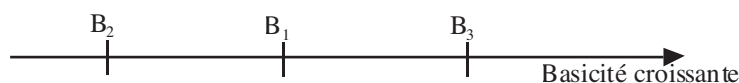
Exercice n°9

1/ $\text{p}K_{a1} = 4,2$. Les deux acides A_1 et A_3 sont faibles puisque les valeurs de leur constante d'acidité sont inférieures à 10^4 . L'acide A_1 est plus fort que A_3 car $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$.

2/ $\text{pH}_{S_1} = 3,6$; $\text{pH}_{S_2} = 3$ et $\text{pH}_{S_3} = 6,1$.

3/ Dans (S_2) la concentration des ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$, A_2 est donc un acide fort.

4/



Exercice n°10

1/ $\text{pH} = -\log C$. On néglige les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau.

2/ $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_a - \log C)$. Les approximations (voir cours).

3/ Une dilution n fois d'une solution d'acide fort fait augmenter son pH d'une valeur égale à $\log(n)$ alors qu'une dilution n fois d'une solution d'acide faible fait augmenter son pH d'une valeur égale à $\frac{1}{2} \log(n)$: A_1 est donc un acide fort car la dilution 100 fois a fait passer son pH de 3 à 5.

$C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_1 = C_2 / 100$. D'où : $C_2 = 100 \times C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

4/ $\text{pK}a_2 = 7$.

Exercice n°11

1/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

2/ a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

b) $\text{pH} = 2,41$.

3/ A l'aide d'une éprouvette graduée de capacité 100mL on prélève un volume de 100 mL de la solution initiale, on l'introduit dans une fiole jaugée et on ajoute de l'eau tout en agitant pour obtenir une solution homogène de volume 250 mL.

CHAPITRE 9

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ b 3/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ V. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ F.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1



2/ $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = 10^{14}$.

K est supérieur à 10^4 ; la réaction est donc totale.

3/ Non. Le mélange est acide.

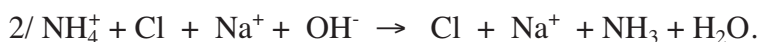
Exercice n°2

1/ pH = 2,3.

2/ pH = pK_a = 9,2.

Exercice n°3

1/ V = 10 mL.



3/ A l'équivalence, le pH est supérieur à 7 ; le rouge de phénol et ou le phénophtaléine convient.

Exercice n°4

1/ C_B = 0,3 mol.L⁻¹.

2/ La dilution ne fait pas varier la quantité de matière, d'où V_A = 15 mL

Exercice n°5

1/ Courbe

2/ D'après la courbe le volume V_{BE} de la solution de base permettant d'obtenir l'équivalence ;

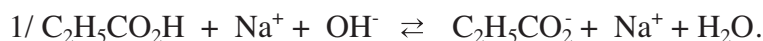
V_{BE} = 8,0 mL. On en déduit : C_A = 0,008 mol.L⁻¹.

3/ pK_a = 3,79 ; soit : K_a = 1,62.10⁻⁴.

4/ Les indicateurs proposés ne conviennent pas pour effectuer ce dosage car ils virent bien avant l'équivalence.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6



2/ $x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

3/ $[\text{OH}^-] = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

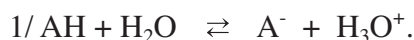
$x_f = 5 \cdot 10^{-5} - 5,62 \cdot 10^{-10} \times 3 \cdot 10^{-2} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

4/ $\tau_f = 1$.

5/ Oui, elle est totale. Elle peut être utilisée pour un dosage acide-base.

6/ $K = 9,77 \cdot 10^{10}$.

Exercice n°7



b) Le point J correspond au point d'équivalence car en ce point $\text{pH} > 7$.

$\text{pK}_a = 4,20$.

c) $C_A = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ a) Le volume V_{bE} reste inchangé; l'ajout de l'eau ne modifie pas la quantité d'acide à neutraliser.

b) Le pH à la demi-équivalence reste inchangé; le pH à la demi-équivalence est égal au pK_a du couple AH/A^- qui a une valeur qui ne dépend que de la température.

c) Le pH à l'équivalence change car le sel formé est dissous dans un volume plus grand.

Exercice n°8

1/ a) Courbe 1 : $V_{\text{BE}} = 20 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7$. Courbe 2 : $V_{\text{BE}} = 10 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 5,8$.

c) Comme la solution titrée (l'hydroxyde de potassium) est une base forte et le pH à l'équivalence est égal à 7, on déduit que (S_1) est une solution d'un acide fort.

Comme la solution titrée (S_1) est une solution d'acide fort et le pH à l'équivalence est inférieur à 7, on déduit que (S_2) est une solution de base faible.

2/ a) D'après la (courbe 1) : $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. b) $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

3/ $\text{pK}_a = 10$.

Exercice n°9

1/ a) $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$. b) $C_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. c) $m = 0,324 \text{ g}$.

2/ b) Un indicateur convenable est un indicateur dont la zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence ou, elle en est très proche.

c) Comme l'acide est faible, le pH, à l'équivalence, est supérieur à 7, le domaine de virage de l'indicateur utilisé est D_2 .

3/ a) Démonstration.

b) C'est une solution tampon. Son pH varie peu suite à une dilution modérée ou suite à l'addition d'un faible volume d'acide ou de base.

c) $V = 9 \text{ mL}$.

Exercice n°10

- 1/ a) Schéma annoté du dispositif.
b) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Réaction instantanée et pratiquement totale.
c) $\text{pH} = 7$. Cette valeur est prévisible car au point d'équivalence tout se passe comme si on a dissout du chlorure de potassium KCl qui donne les ions K^+ et Cl^- qui sont inertes.
d) $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur trouvée à partir de V_{BE} déduit de la courbe de titrage).

On peut trouver la même valeur de C_A à partir du pH initial de la solution : $\text{pH} = 2 = -\log C_A$

- 2/ a) Cet indicateur vire pour des pH compris entre 3 et 4.
b) Non car cet indicateur vire avant le point d'équivalence. c) Jaune.
3/ $n = 2$.

Exercice n°11

- 1/ $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$.
2/ Courbe. $V_A = 17,3 \text{ mL}$.
3/ $C_B = 0,097 \text{ mol.L}^{-1}$.
4/ Si la base était forte le pH initial serait égal à 13,06 ($\text{pH} = 14 + \log 0,115$), ce qui n'est pas le cas. La base est donc faible.
5/ $K_a = 1,8 \cdot 10^{-11}$ et $K_b = 5,5 \cdot 10^{-4}$.
6/ Non car le pH à l'équivalence est inférieur à 7.
7/ A l'équivalence, la solution est équivalente à une solution contenant un sel de l'acide faible $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ où l'anion est inerte.

Exercice n°12

- 1/ a) A concentrations égales, la base dont le pH est le plus grand est la plus forte : B_2 est plus forte que B_1 .
b) A la demi équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a$; d'où $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$; soit $K_{b1} > K_{b2}$: B_2 est plus forte que B_1 .
c) $\text{pH}_{\text{E1}} < \text{pH}_{\text{E2}}$ c'est-à-dire qu'à concentration égales le pH de la solution de l'acide conjugué de la base B_1 est inférieur à celui de la solution de l'acide conjugué de la base B_2 . L'acide conjugué de la base B_1 est plus fort que l'acide conjugué de la base B_2 : B_1 est plus faible que B_2 .
2/ a) Non.
b) Le pH augmente, puisque la solution acide obtenue à l'équivalence est plus diluée que la solution obtenue au cours du premier dosage.

Exercice n°13

- 1/ $C_1 = C_2 = C_A/5$ et $C_3 = C_A$.
2/ a) B_1 est plus forte que B_2 . B_2 est plus forte que B_3 .
b) En diluant 10 fois la solution (S_1) le pH diminue d'une unité : (B_1) est une base forte.
3/ $C_1 = C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_A = C_3 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°14

- 1/ a) les coordonnées du point d'équivalence ($V_{\text{BE}} = 12 \text{ mL}$, $\text{pH} = 8$)
b) pK_a (acide lactique/ion lactate) = 4
c) $C_A = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
2/ a) 1,44g. b) Ce lait est frais.

CHAPITRE 10

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ a 2/ b 3/ a

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ F. 3/ V. 4/ F. 5/ F. 6/ F. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Les couples qui peuvent servir à former des piles du type pile Daniell sont :

Ni^{2+}/Ni et Co^{2+}/Co ; Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag ; Ni^{2+}/Ni et In^{3+}/In ; Co^{2+}/Co et Ag^+/Ag ; Co^{2+}/Co et In^{3+}/In et Ag^+/Ag et In^{3+}/In .

Exercice n°2

1/ Schéma de la pile.

2/ $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$.

3/ $\text{Fe} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}$.

Exercice n°3

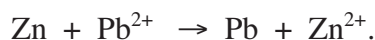
1/ a) Schéma de la pile.

b) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$.

2/ a) La borne de droite est la borne positive. Le courant circule dans le circuit extérieur de Pb vers Zn.

b) A gauche : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. A droite : $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$.

La réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant est :



Exercice n°4

1/ a) Schéma de la pile.

b) $\text{Sn} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Co}$.

2/ a) $E < 0$.

b) Le courant circule dans le circuit extérieur de Sn vers Co.

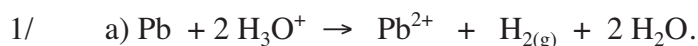
c) $\text{Co} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Sn}$.

UTILISATION DES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

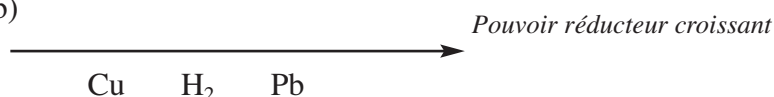
Exercice n°5

- 1/ a) A l'intérieur du pont salin le courant circule de la gauche vers la droite.
b) Non, car les électrons circulent seulement dans les conducteurs électroniques.
- 2/ a) Schéma de la pile.
b) A l'intérieur du pont salin le courant circule de droite à gauche.

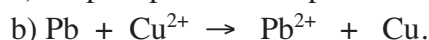
Exercice n°6



b)



2/ a) Le pôle positif de la pile correspond au cuivre.

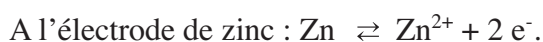
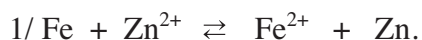


Dans le circuit extérieur à la pile, le courant circule de la borne de cuivre Cu vers la borne de plomb Pb et les électrons circulent en sens inverse.



$E < 0$.

Exercice n°7

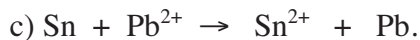


3/ $E < 0$.

Exercice n°8

1/ a) Schéma de la pile. La borne de gauche (plomb) est le pôle positif de la pile.

b) La pile débite du courant.



2/ D'après la loi de modération, $E > 0$.

CHAPITRE 11

VERIFICATION DES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

1/ b 2/ c 3/ b

Questions avec réponses par vrai ou faux

1/ F. 2/ V. 3/ F. 4/ F. 5/ V. 6/ V. 7/ V.

UTILISATION DES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

- 1/ a) Schéma de la pile.
b) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$. $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$.
- 2/ a) $K = 4,6 \cdot 10^{16}$.
b) Ni^{2+} est un oxydant plus fort que Zn^{2+} . Zn est un réducteur plus fort que Ni.

Exercice n°2

- 1/ a) Hg^{2+} est un oxydant plus fort que Pb^{2+} . Pb est un réducteur plus fort que Hg.
b) $E^\circ = 0,98 \text{ V}$.
- 2/ a) $\Pi = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1$. Comme $K = 4,6 \cdot 10^{32}$, donc $\Pi < K$: la réaction directe se produit spontanément.
b) $\Pi = 4 < K$: la réaction directe se produit spontanément.

Exercice n°3

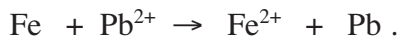
- 1/ $\text{Co} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Cd}$.
- 2/ a) $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$.
b) $E^\circ = -0,12 \text{ V}$.
c) $K = 10^{-4}$. Comme $K < 1$, on en déduit que Co^{2+} est un oxydant plus fort que Cd^{2+} .
- 3/ a) Pile 1 et Pile 3 : $E < 0$ la réaction inverse se produit spontanément dans cette pile.
Pile 2: $E > 0$ la réaction directe se produit spontanément dans cette pile.
b) Non.

Exercice n°4

- 1/ a) Schéma annoté de la pile.
b) Le courant circule dans le circuit extérieur de la droite vers la gauche.
$$\text{Fe} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

c) $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$.

2/ a) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Fe}$.

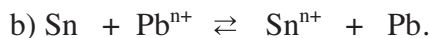


b) $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

Pb^{2+} est un oxydant plus fort que Fe^{2+} . Fe est un réducteur plus fort que Pb.

Exercice n°5

1/ a) Définition.



2/ a) $E^\circ_{\text{Pb}^{n+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

b) Pb^{n+} est un oxydant plus fort que Sn^{n+} .

c) $K = 2,15$.

$$3/ E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$$
$$n = 2.$$

4/ $[\text{Pb}^{n+}] = 0,064 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{n+}] = 0,136 \text{ mol.L}^{-1}$.

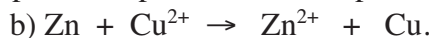
Exercice n°6

1/ Définition et schéma annoté.

2/ a) $\xrightarrow{\text{Zn}^{2+} \quad \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{Cu}^{2+}} \text{Pouvoir oxydant croissant}$

b) $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

3/ a) Comme $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ et $E = E^\circ$ dans les conditions standards, alors la demi-pile formée par le couple Zn^{2+}/Zn est placée à droite.



c) $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

4/ $E = 1,16 \text{ V}$.

Exercice n°7

1/ a) $\text{Co} \mid \text{Co}^{n+} (x \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Cd}^{n+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Cd}$.

$$\text{b) } E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x.$$

2/ a) $x > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Courbe.

c) $E^\circ = -0,12 \text{ V}$ et $n = 2$.

Exercice n°8

- 1/ a) Les valeurs mesurées sont celles des f.é.m. standards.
b) $E_3 = -0,03 \text{ V}$.
c) $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$.
d) Fe est oxydé en Fe^{2+} et Pb^{2+} est réduit en Pb.
Pb n'est pas oxydé par Sn^{2+} .
- 2/ a) $E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,04 + 0,03 \log x$.
b) $x = 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$.
c) $x < 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$.
d) Il se produit la réaction d'oxydation de l'étain et la réduction de Pb^{2+} . $E > 0$.

Exercice n°9

1/a) $\text{Al} \mid \text{Al}^{3+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{H}_2 (P = 1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$.

Schéma de la pile.



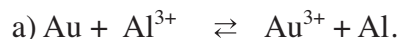
2/

a) Comme $E = E^\circ = 2,06 \text{ V}$, donc l'électrode d'or est le pôle positif de la pile.

b) Cette pile consomme de l'aluminium.

c) $\Delta m(\text{or}) = 7,3 \text{ g}$.

3/



$K = 10^{-103}$. La réaction inverse est pratiquement totale.



c) $[\text{Au}^{3+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}] = 1,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Viewing : Atomic weight

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.0079	2 He 4.0026	3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.18	11 Na 22.99	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 50.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.8
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (97.91)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.498	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265.1)	109 Mt (266.1)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)	204.38	207.2	208.98	209	(210)	(222)

Lanthanide Series

58 Rb 140.12	59 Sr 140.91	60 Y 144.24	61 Zr (144.9)	62 Nb 150.36	63 Mo 151.97	64 Tc 157.25	65 Ru 158.93	66 Rh 162.5	67 Pd 164.93	68 Ag 167.26	69 Cd 168.93	70 In 173.04	71 Sn 174.97
90 Cs 232.04	91 Ba 231.04	92 La 238.03	93 Hf (237)	94 Ta (244.1)	95 W (243.1)	96 Re (247.1)	97 Os (247.1)	98 Ir (251.1)	99 Pt (252.1)	100 Au (257.1)	101 Hg (258.1)	102 Tl (259.1)	103 Pb (262.1)

Lanthanide Series