

Préambule

Chers élèves

J'ai l'honneur de mettre à votre disposition cet ouvrage dans le but d'apporter ma contribution pour faciliter l'accession à l'information permettant d'atteindre les objectifs définis en Classes Terminale. compte- tenu de l'excès d'informations lacunaires en circulation provenant de sources Qui ignorent le niveau réel des apprenants, Cette collection sera un outil d'appui approprie pour une meilleure acquisition des connaissances ciblées.

Dans cet ouvrage

Je précède chaque chapitre par un résumé essentiel du cours permettant à l'élève à traiter l'exercice de façon claire.

Je propose des exercices et des épreuves du baccalauréat de difficulté progressive Je corrige en détail les exercices avec des schémas clairs.

J'organise la solution de chaque exercice selon les questions posées.

Chers élèves :

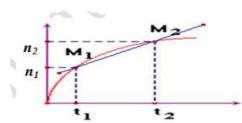
Pour résoudre les exercices Je vous conseille de :

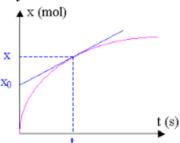
- Revoir les résultats essentiels du cours.
- Bien lire l'exercice car la compréhension constitue la moitié de la solution.
- Mettre en évidence la réponse demandée
- Raisonner en utilisant le calcul littéral
- Lire la solution avec parcimonie si l'on ((sèche)) devant une question.
- Vérifier la solution trouvée avec la correction
- Comparer sa solution avec celle du livre peut-être votre solution est –elle plus simple.

<u>Chapitre 1</u>: <u>cinétique chimique</u> L'essentiel

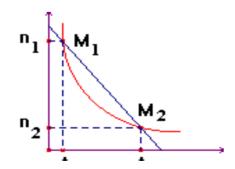
Considérons une réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

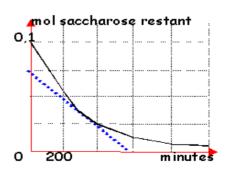
- $n_0 = n_{restant} + n_{form\acute{e}e}$ réaction de formation
- $n_0 = n_{restant} + n_{disparue}$ réaction de disparition
- $n = \frac{m}{M}$ la quantité en matière solide
- n = CV la quantité en solution
- $n = \frac{V_g}{V_m}$ la quantité en matière gazeux $V_m = 24L/mol$
- $C = \frac{n}{V}$ concentration molaire
- $C_m = \frac{m}{V}$ concentration massique
- $C_{commerciale} = \frac{P.d. \int_e}{100M}$ $d: densit\acute{e}$ fe: masse volumique = 1000g/L.
- Vitesse d'une réaction :
 - *vitesse moyenne de formation $V_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 n_1}{t_2 t_1} = \frac{C_2 C_1}{t_2 t_1}$ s'exprime en mol/s ou mol L^{-1} s'
 - * vitesse instantanée de formation $V_t = \frac{dn}{dt} = \frac{n_t n_0}{t} = \frac{dC}{dt} = \frac{C_t C_0}{t}$





- * vitesse moyenne de disparition $V_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{n_2 n_1}{t_2 t_1} = -\frac{c_2 c_1}{t_2 t_1}$
- * vitesse instantanée de disparition $V_t = -\frac{dn}{dt} = -\frac{n_t n_0}{t} = -\frac{dC}{dt} = -\frac{C_t C_0}{t}$





- La vitesse d'une réaction diminue avec le temps
- Si le constituants du système chimique forment un seul phase et si la transformation se produit a volume constant : $\frac{Va}{a} = \frac{Vb}{b} = \frac{Vc}{c} = \frac{Vd}{d}$
- Les facteurs cinétiques sont : le catalyseur ; la concentration et la température.
- Un catalyseur c'est une espèce chimique capable d'accéléré la réaction sans modifies les résultats de la réaction.
- Tableau descriptif:

	aA	+ <i>bB</i> —	→ cC	+ dD
t = 0	n_1	n_2		
à t ∀	$n_1 - ax$	$n_2 - bx$	cx	dx

- réactif limitant : est 1^{ext} réactif qui disparu totalement. Si $\frac{[A]}{a} < \frac{[B]}{b}$ A est le réactif limitant.
- Temps de demi réaction : le temps nécessaire pour que le composé formé atteint la moitie de sa valeur final.

Pour la réaction de disparition temps de demi - réaction est le temps nécessaire pour que le composé disparu (réactif limitant) perd la moitie de sa valeur initiale.

Exercice 1

On veut étudier la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée en eau et dioxygène. Dans tout l'exercice le volume molaire gazeux est $V_m = 24L/mol$.

A la date t=0 début de l'expérience la solution contient 0,06mol d'eau oxygénée et son volume est $V_S=1L$ considéré comme constant durant l'expérience. Pour étudier l'avancement de la réaction on mesure à pression et température constantes le volume de dioxygène V_{0_2} dégagé au cours du temps.

1°) Exprimer en mol la quantité de dioxygène noté n_{o2} formée à une date t en fonction de V_{02} et V_m . Exprimer à la même date la quantité en mol d'eau oxygénée disparu puis la concentration d'eau oxygénée restant noté C. C(exprimé en mol/l).

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$V_{O_2}(L)$	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,5	0, 54	0,6	0,68
C (mol/l)									

- 2°) Compléter le tableau et tracer sur un papier quadrillé le graphe C = f(t)
- 3°) Définir la vitesse v(t) de disparition de l'eau oxygénée a la date t.
- 4°) Calculer V(t) en mol à la date t_1 =30min
- 5°) Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les dates $t_1 = 40$ min et $t_2 = 60$ min.

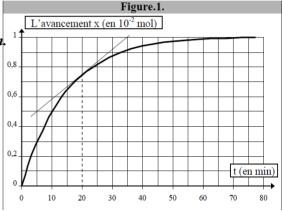
On traite une masse m=2g de carbonate de calcium solide ($CaCO_3$) par un volume V=100mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C=0,2 mol. L^{-1} . On observe la réaction lente modélisée par l'équation :

$$CaCO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3H_2O$$

Le dioxyde de carbone gazeux est récupéré par un dispositif approprié. On obtient la courbe de la figure I

<u>Données</u>: dans les conditions de l'expérience : Le volume molaire des gaz : V_m =22,4L.mol⁻¹ $M(CaCO_3)$ =100 g.mol⁻¹

- 1) Vérifier que les quantités de matière initiales dans le mélange réactionnel à t=0s de $CaCO_3$ et d'ions H_3O^+ sont n_i ($CaCO_3$)=2.10⁻² mol et n_i (H_3O^+)=2.10⁻² mol.
- 2) Montrer que l'ion H_3O^+ est le réactif limitant.
- 3) a) Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique
 - b) Déterminer la vitesse de cette réaction à la date t=20min.
- 4) a) Définir le temps de demi-réaction.
 - b) Déterminer graphiquement sa valeur $\mathbf{t}_{1/2}$.
- c) En déduire la quantité des différentes espèces chimiques du mélange à cet instant.
 - d) Calculer le volume de CO₂récupéré à cet instant.



Exercice 3

On mélange une solution d'iodure de potassium KI de concentration C_1 avec une solution d'eau_Oxygénée H_2O_2 de concentration C_2 en milieu acide. Cette réaction est lente et totale, son équation bilan est: $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow 4H_2O + I_2$

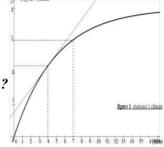
On réalise 4 expériences suivant les conditions expérimentales précisées dans le tableau suivant :

Numéro de l'expérience	C ₁ * 10 ⁻² mol.L ⁻¹	$C_2*10^2 mol.L$	Température du mélange (°c)	Catalyseur
1	1	0,5	40	Fe^{2+}
2	0,5	0,25	20	
3	1	0,5	20	Fe^{2+}
4	1	0,5	20	

- 1) On se propose d'étudier les vitesses V_1, V_2 , V_3 et V_4 de la réaction à la date t=0s respectivement pour les expériences 1, 2, 3 et 4.
- a- Définir un catalyseur..
- b-Définir la vitesse moyenne et instantanée de la réaction.
- c-Comparer, en le justifiant, les vitesses V_1 , V_2 , V_3 et V_4 .
- 2) Représenter, sur le même graphique, les allures des courbes de l'évolution de la réaction au cours du temps en précisant pour chaque courbe l'expérience correspondante.
- 3) Proposer une méthode expérimentale permettant d'augmenter la vitesse de la réaction dans l'expérience 2 en conservant les mêmes conditions du tableau..

On mélange à t=0s, $V_I=30ml$ d'une solution de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_I=0.1$ mol. $L^{-1}Et$ $V_2=20ml$ d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_2=0.2$ mol. L^{-1}

- 1) Préciser les couples impliqués et écrire l'équation de la réaction redox.
- 2) Le dosage du diiode formé au cours du temps a permis de tracer la courbe de figure 1.
- a) Calculer les quantités de matière des réactifs initialement introduits.
- b) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système chimique.
- 3) a) définir la vitesse instantanée est calculer sa valeur à l'instant t=4min.
- b) Déterminer la vitesse moyenne entre les dates $t_1 = 4min$ et 7min.
- 4) Déterminer le temps de demi réaction $(t_{1/2})$ pour cette transformation.
- 5) Donner la composition du mélange réactionnel à la date $t = t_{1/2}$ (en mol. L^{-1})?



Exercice 5

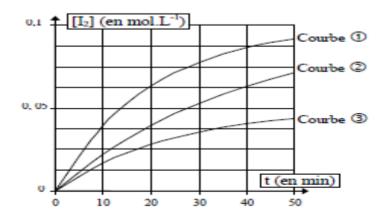
La réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodures en milieu acide est totale et lente dont l'équation s'écrit : $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow 4H_2O + I_2$

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

Expériences	\boldsymbol{A}	В	$\boldsymbol{\mathcal{C}}$
	25	25	40
Température (°C)			
	0,2	0,2	0,2
$[\boldsymbol{H_2O_2}]$ initial (mol. L^{-1})			
	0,2	0,1	0,2
[I] initial (mol.L ⁻¹)			
	1	1	1
$[H_3O^+]$ initial (mol. L^{-1})			

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation de $[I_2]$ en fonction du temps au cours de chacune des 3 expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure ci-dessous

- 1) Préciser les couples redox mis en jeu dans cette réaction
- 2) Dire, en le justifiant si H_3O^+ joue le rôle d'un catalyseur ou d'un réactif
- 3) Attribuer, avec justification, chacune des courbes 1, 2et 3 à l'expérience correspondante.
- 4) On considère l'expérience correspondante à la courbe1.
- a) A quel instant la vitesse de la réaction est maximale?
- b) Exploiter cette courbe pour expliquer qualitativement (sans calcul) l'évolution de la vitesse de cette réaction au cours du temps ?



courbe(2)

Exercice n°6

Deux groupes d'élèves veulent étudier l'évolution dans le temps de l a réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{-2}$ dans deux conditions expérimentales différentes. L'équation de cette réaction est :

$$2I^{-} + S_{2}O_{8}^{-2} \rightarrow I_{2} + 2SO_{4}^{-2}$$

Ils ont partie à t=0 de la même mélange : 50ml d'une solution aqueuse de KI et de concentration

concentration $C_1 = 0$, $5mol. L^{-1}$ et 50ml d'une solution aqueuse de $Na_2S_2O_8$ et de concentration C_2 . Le groupe A suit l'évolution de la réaction à la température ambiante,

par contre le groupe B suit l'évolution de la réaction dans un bain marie dont la température est maintenue à $T=80^{\circ}$ C. A l'aide d'un protocole bien approprié n'est pas décrit ici les deux groupes ont tracé les deux courbes qui traduisent l'évolution de l'avancement x au cours du temps sur le même

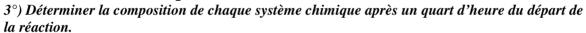
graphique ci- dessous. 1°) a- identifier la courbe tracée par groupe B. Justifier la répons

b- Préciser l'effet de la température sur le déroulement de la réaction chimique étudiée.

2- a- Dresser le tableau d'avancement.

Puis déterminer la valeur de x_f

b – montre que $S_2O_8^{-2}$ est le réactif limitant. Et déduire la valeur de la concentration C_2 .



 4°) Déterminer la vitesse de la réaction dans chaque condition à la même date t=15min.

Exercice 7

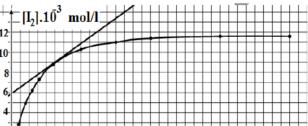
On oxyde à date t=0 un volume $V_1=100mL$ d'une solution S_1 d'iodure de potassium (K^+, Γ) de concentration $C_1=4,64.10^{-2}$ mol/L par un volume $V_2=100mL$ d'une solution S_2 d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2=4.10^{-2}$ mol/L. On ajout à ce mélange un volume négligeable d'acide sulfurique très concentré.

- 1) Donner les couples redox mis en jeux et écrire l'équation de la réaction.
- 2) Calculer à la date t=0 la concentration de Γ et celle de H_2O_2 dans le mélange. Lequel de deux réactifs en excès.
- 3) On détermine à différents instants la concentration de diiode formé, on obtient la courbe cicontre.
- 3.1 Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode entre les instants t_1 =5min et t_2 =20min.
- 3.2 Définir la vitesse instantanée de formation de I_2 et la calculer à la date t=12,5min. En déduire la vitesse de disparition de Γ à cette date. Comment évoluant ces vitesses en fonction du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable?

3.3Calculer la concentration des ions I et de

 H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel à t=30min₁

4) Détermine le temps de la demi-réaction.



On mélange 100 cm³ d'une solution S_1 de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration

8

 $C_1 = 10^{-2}$ mol/l et 100cm³ d'une solution S_2 d'iodure de potassium KI de concentration molaire

 C_2 = 2.10⁻²mol/l. Pour déterminer la quantité de diode I_2 formé à différents instants, on prélève des échantillons de volume V_0 =10cm³ que l'on dose avec une solution S_3 de thiosulfate de sodium de concentration C_3 =10⁻²mol/l.

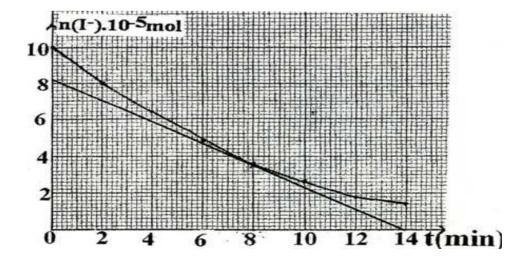
- 1) Ecrire les demi-équations relatives à l'oxydation de Γ et à la réduction de $S_2O_8^{2-}$ sachant que les couples redox mis en jeu sont I_2/Γ et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$
- 2). Calculer les concentrations initiales $[\Gamma]_0$ et $[S_2O_8^2]_0$ dans le mélange initial.
- 3) Calculer les nombres de mole de Γ et de $S_2O_8^{2^2}$ initialement présents dans l'échantillon de volume V_0
- 4) Sachant que l'équation bilan de dosage est : $I_2 + 2S_2O_3^2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^2$

Montrer qu'à un instant t le nombre de mole de I restant vérifie la relation :

 $n(\Gamma)_t = 10^{-4} - 10^{-2} \cdot V$ ou V est le volume de thiosulfate de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

- 5) La courbe ci-contre_donne la représentation du nombre de mole de Γ restant en fonction du temps.
- 5-1) Définir puis déterminer la vitesse moyenne de disparition de I⁻entre t=0 et t=10min

5-2) Définir puis déterminer la vitesse instantanée de disparition de $I^-à$ la date t=8min. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Pourquoi



Les Solutions:

Exercice1:

1°) Expression la quantité de dioxygène

$$n_{O_2} = \frac{v_{O_2}}{v_m}$$

<u>L'équation de disparition est</u> : $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

$$\frac{n_{H_2O_2}^d}{2} = \frac{n_{O_2}}{1} \iff n_{H_2O_2}^d = 2n_{O_2} = \frac{2v_{O_2}}{v_m}$$

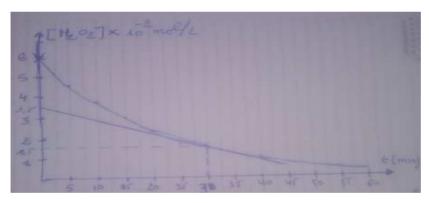
$$n^r = n^0 - n^d = n^0 - 2\frac{V_{0_2}}{V_m} = 0$$
, $06 - \frac{V_{0_2}}{12}$ comme le volume est constant et est égale 1L

$$C^r = C^0 - C^d = C^0 - 2\frac{V_{O_2}}{V_m} = 0,06 - \frac{V_{O_2}}{12}$$

2°) compléte le tableau :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$V_{o_2}(L)$	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,5	0,54	0,6	0,68
$C(mol/l)*10^{-2}$	6	4,6	3,7	3	2,3	1,8	1,5	1	0,3

3°) la courbe



 4°) <u>La vitesse instantanée d'une réaction de disparition</u>: est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant considéré. $V_t = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dc}{dt}$.

 $\grave{a} t = 30 min \ A (0; 3,5.10^{-2}) \ B (30; 1,5.10^{-2}).$

$$V_t = -\frac{(1.5 - 3.5).10^{-2}}{30 - 0} = 6,66.10^{-4} mol/L.min = 1,11.10^{-5} mol/L.S$$

5°) la vitesse moyenne de disparition

$$V_m = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0.003 - 0.01}{60 - 40} = 3, 5. \ 10^{-4} mol/L. \ min = 5, 83. \ 10^{-6} mol/L. \ S$$

1°) Verification:

$$n_{CaCO_3} = \frac{m}{M} = \frac{2}{100} = 2.10^{-2} mol;$$
 $n_{H_3O^+} = C.V = 0, 2.100.10^{-3} = 2.10^{-2} mol$

10

2°) Le réactif limitant

$$CaCO_3 + 2H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3H_2O^-$$

$$\frac{n_{CaCO_3}}{1} = 2.\,10^{-3} \ ; \quad \frac{n_{H_30^+}}{2} = \frac{2.\,10^{-3}}{2} = 10^{-3} \ ; \quad donc \ \frac{n_{H_30^+}}{2} < \frac{n_{CaCO_3}}{1}$$

alors H_3O^+ est le réactif limitant.

3°)a°)la vitesse instantanée :

 $V_t = rac{dn}{dt}$ est la derivée de la quantitée de la matière par rapport au temps

3°)b°)Calcul la vitesse

deux points de la tangente : à t = 20min, $n = 0.74.10^{-2}$; à t = 0min, $n = 0.40.10^{-2}$

$$V_t = \frac{(0,74-0,4)10^{-2}}{20} = 1,7.\,10^{-4} mol/min = 2,83.\,10^{-6} mol/S$$

 $\frac{4^{\circ})}{a^{\circ}}$ le temps de demi-réaction : est le temps necessaire pour que le composé formé atteint la moitié de sa valeur finale.

$$4^{\circ}) b^{\circ}) valeurt_{1/2}$$

d'après la courbe
$$x_m = 10^{-2} mol$$
; $\frac{x_m}{2} = 0, 5 * 10^{-2} \implies t_{1/2} = 10 min$.

4°) c°) la quantité des différentes espèces chimiques du mélange à cet instant

	<i>CaCO</i> ₃ +	2H ₃ O+	$ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3H_2O $	
t=0	2.10^{-2}	2.10^{-2}		
t ∀	2.10^{-2} -x	$2.10^{-2} - 2x$	x x 3x	
t _{1/2}	1,5.10-2	10-2	$0.5.10^{-2}$ $0.5.10^{-2}$ $1.5.10^{-2}$	

4°)d°) le volume de CO2récupéré à cet instant

$$n_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_m} \Longrightarrow V_{CO_2} = n_{CO_2}.V_m = 0, 5. \, 10^{-2}. \, 22, 4 = 0, 112L.$$

Exercice 3

<u>1°)a°) un catalyseur</u>: c'est une espéce chimique capable d'accélérer la réaction sans modifier les résultats.

1°)b°) la vitesse moyenne et instantanée de la réaction

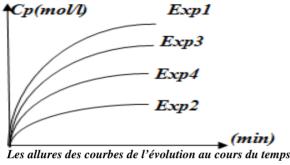
 $v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ est la variation de la quantitée de la matière (au la variation de la concentration) entre deux instants t_1 et t_2 .

1°)c°) Comparaison

A) $exp1: T_1 > T_2, T_3$ et T_4 plus le cataluseur. B) $exp3: T_2 = T_3 = T_4$ mais $C_1 > C_2$ plus le catalyseur

C) $exp4: T_2=T_3=T_4$ mais $C_2>C_1$ sans le catalyseur Alors $V_1>V_3>V_4>V_2$

2°) La répresentation :



3°)Proposition: Pour augmenter la vitesse de laréaction dans l'éxperience2 on ajoute un cataluseur comme Fe²⁺.

Exercice 4

1°) Les couples

Les couples sont $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^-

$$S_{2}O_{8}^{2-} + 2e^{-} \longrightarrow 2SO_{4}^{2-}$$

$$2I^{-} \longrightarrow I_{2} + 2e^{-}$$

$$S_{2}O_{8}^{2-} + 2I^{-} \longrightarrow 2SO_{4}^{2-} + I_{2}$$

 2°) a°) $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0$, $1.30 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} mol$.; $n_2 = C_2 V_2 = 0, 2.20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} mol$.

2°) b°) Tableau descriptif.

	$S_2O_8^{2-}$	+ 2 <i>I</i> ⁻	$2 SO_4^{2-} +$	I_2
à t =0	$3. 10^{-3}$	4.10^{-3}		
àt∀	$3. 10^{-3} - x$	$4. 10^{-3} - 2x$	2x	X

3°) a°) La vitesse instantanée : est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant considéré. $V_t = \frac{dn}{dt}$

à t=4min soient A (2; 1,2.
$$10^{-2}$$
) et B (4; 2,2. 10^{-2}) Deux points de la tangente.
$$V_{t=4} = \frac{c_B - c_A}{t_B - t_A} = \frac{(2, 2 - 1, 2). \ 10^{-2}}{4 - 2} = 5. \ 10^{-3} mol/L. min = 8, 33. \ 10^{-5} mol/L. s$$

3°) b°) La vitesse moyenne

$$C(4; 2,2.10^{-2})$$
 et $D(7; 3.10^{-2})$

$$V_m = \frac{n_D - n_C}{t_D - t_C} = \frac{(3 - 2, 2) \cdot 10^{-2}}{7 - 4} = 2, 6 \cdot 10^{-3} \text{mol/L} \cdot \text{min} = 4, 44 \cdot 10^{-5} \text{mol/L} \cdot \text{s}$$

 4°) Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$: $[I_2]_m \approx 3, 8. \, 10^{-2} \Rightarrow \frac{[I_2]_m}{2} \approx 1, 9. \, 10^{-2} \Rightarrow t_{1/2} \approx 3,8 \text{min.}$

5°) Les constituants du mélange:

	$S_2O_8^{2-}$	+	2 <i>I</i> -	$2SO_4^{2-} + I_2$
a t = 0	0, 1		0,2	
$\hat{a} t_{1/2}$	8,1.10 ⁻²		0,162	$3.8.10^{-2}$ $1.9.10^{-2}$

Exercice 5

1°) Les couples

Les couples sont : H_2O_2/H_2O ; I_2/I^-

<u>2°)rôle H_3O^+ </u>: H_3O^+ joue le rôle d'un réactif car il est consommé par les réactifs.

l'éxpérience C, la courbe2 corresponde l'éxperience A et la courbe3 corresponde l'éxperience

 4°) a°) La vitesse est maximale à l'instant t=0s.

4°) b°)évolution de la vitesse : La vitesse dune réaction diminue avec le temps.

Exercice 6

- 1) a) La courbe tracée par le groube B est la courbe 1 car la température est plus élevée en expérience de groube B
 - b) La température augmente la vitesse de réaction.
- 2) a) le tableau d'avancement :

	21- +	$S_2O_8^{-2}$ -	\rightarrow I_2 +	$2SO_4^{-2}$
t=0	n_1	n_2		
$t \forall$	n_1-2x	n_2-x	x	x
t_f	n_1-2x_f	n_2-x_f	x_f	x_f

D'après la courbe : $x_f = 1.10^{-2} mol$

b) le réactif limitant :

$$n_{I^{-}}^{0} = cv = 0, 5.50.10^{-3} = 2, 5.10^{-2} mol$$

$$n_{I^-}^d = 2n_{I_2}^f = 2.10^{-2} mol \Longrightarrow n_{I^-}^r = n_{I^-}^0 - n_{I^-}^d = 2, 5.10^{-2} - 2.10^{-2} = 0, 5.10^{-2} mol$$

 \Rightarrow I⁻ est en excé alors $S_2O_8^{-2}$ est le réactif limitant

D'après le tableau $n_2 - x_f = 0 \Rightarrow n_2 = x_f = 1.10^{-2} mol$

$$n_2 = c_2 v_2 \Longrightarrow c_2 = \frac{n_2}{v_2} = \frac{1.10^{-2}}{50.10^{-3}} = 0,2mol$$

3) la composition du mélange à t = 15min

pour la courbe 1 à $t = 15min x = 0, 7.10^{-2}mol$

	2 <i>I</i> ⁻ +	$S_2 O_8^{-2}$ -	\rightarrow I_2 +	$2SO_4^{-2}$
t=0	$0, 9. 10^{-2}$	$0, 3. 10^{-2}$	$0, 7. 10^{-2}$	$1, 4. 10^{-2}$

pour la courbe 2 à $t = 15min x = 0, 4.10^{-2}mol$

	21- +	$S_2O_8^{-2}$	\rightarrow I_2 +	$2SO_4^{-2}$
t=0	$1, 7. 10^{-2}$	$0, 6. 10^{-2}$	$0, 4. 10^{-2}$	$0, 8. 10^{-2}$

4) la vitesse de la réaction

pour la courbe 1

(à
$$t = 15min x = 0, 7. 10^{-2}mol$$

là t = 0min(point d'intersection de tg avec 0Y $x \approx 0,45.10^{-2}$ mol

$$v_t = \frac{dn}{dt} = \frac{(0, 7 - 0, 45).10^{-2}}{15 - 0} \approx 1, 7.10^{-4} mol/min$$

pour la courbe $I \begin{cases} \grave{a} \ t = 15min \quad x = 0, 4.10^{-2}mol \\ \grave{a} \ t = 0min(point \ d'intersection de \ tg \ avec \ OY \quad x \approx 0, 25.10^{-2}mol \end{cases}$

$$v_t = \frac{dn}{dt} = \frac{(0, 4 - 0, 25).10^{-2}}{15 - 0} \approx 1.10^{-4} \text{mol/min}$$

Exercice 7

1) Les couples

Les couples sont H_2O_2/H_2O ; I_2/I^-

$$H_{2}O_{2}+2H^{+}+2e^{-}$$
 \longrightarrow $2H_{2}O$
 $2I^{-}$ \longrightarrow $I_{2}+2e^{-}$
 $H_{2}O_{2}+2H^{+}+2I^{-}$ \longrightarrow $2H_{2}O+I_{2}$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow 2H_2O + I_2$$

$$\frac{2\text{-}Calcul \ les \ concentrations \ initials}{[I^{-}]_{0} = \frac{c_{1}v_{1}}{v_{s}} = \frac{4.64 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{200} = 2,32.10^{-2} mol/L}$$

$$[H_2O_2]_0 = \frac{c_2V_2}{V_s} = \frac{4.10^{-2}.100}{200} = 2.10^{-2} mol/L Et comme \frac{[H_2O_2]_0}{1} > \frac{[I^-]_0}{2} \Longrightarrow H_2O_2 \text{ est le R.E.}$$

14

directeur de la tangente à la courbe à l'instant considéré.

Soient: $A(0; 6.10^{-3})$ et $B(20; 11.10^{-3})$.

$$V_{I_2} = \frac{(11-6).10^{-3}}{20-0} = 2, 5. 10^{-4} mol/L. min.$$

Déduire la vitesse de disparition d'iodure

 $\overline{D'après\ l'équation\ bilan: rac{V_{I_2}}{1} = rac{V_{I^-}}{2}} \implies V_{I^-} = 2V_{I_2} = 2.2, 5.10^{-4} = 5.10^{-4} mol/L. min.$

- -Les vitesses diminuent au cours du temps.
- -Le facteur cinétique responsable est la concentration.

3-3 Calcul la concentration des ions I et de H₂O₂

$$[I^{-}]_{r} = [I^{-}]_{\theta} - [I^{-}]_{d} \text{ or } [I^{-}]_{d} = 2[I_{2}] \text{ donc } [I^{-}]_{r} = [I^{-}]_{\theta} - 2[I_{2}]$$

$$\dot{a} t = 30mn \ [I_2] = 11.10^{-3} mol/L.$$
 D'où $[I^-]_r = 2,32.10^{-2} - 22.10^{-3} = 1,2.10^{-3} mol/L.$

$$[H_2O_2]_r = [H_2O_2]_\theta - [H_2O_2]_d \ et \ [H_2O_2]_d = \ [I_2] \ d'où \ [H_2O_2]_r = [H_2O_2]_\theta - [I_2].$$

 $A \ t=30mn \ [I_2]=11.10^{-3}mol/l. \ Donc \ [H_2O_2]_r=2.10^{-2}-11.10^{-3}=9.10^{-3}mol/L.$

<u>4- Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ </u>: $Im \approx 11, 8.10^{-3} \Rightarrow \frac{I_m}{2} \approx 5, 9.10^{-3} \Rightarrow t_{1/2} \approx 7min$.

Exercice 8

1°) Les demi-équations électroniques et l'équation bilan.

$$S_2O_8^{2-} + 2e^ 2SO_4^{2-}$$
 $2I^ I_2 + 2e^ S_2O_8^{2-} + 2I^ 2SO_4^{2-}$ I_2

2°) Calcul les concentrations initials

$$\begin{aligned} \left[S_2 O_8^{2-} \right]_0 &= \frac{C_1 V_1}{V_s} = \frac{10^{-2}.100}{200} = 5.10^{-3} mol/L \\ \left[I^{-} \right]_0 &= \frac{C_2 V_2}{V_s} = \frac{2.10^{-2}.100}{200} = 10^{-2} mol/L \end{aligned}$$

$$\frac{3^{\circ}) \ Calcul \ les \ quantities \ initials}{n_{I^{-}}^{0} = [I^{-}]_{0}. \ V_{0} = 10^{-2}. \ 10. \ 10^{-3} = 10^{-4} mol.$$

$$n_{S_7Q_8^{2-}}^0 = [S_2Q_8^{2-}]_0.V = 5.10^{-3}.10.10^{-3} = 5.10^{-6}mol.$$

4°) La quantitée restante d'iodure

$$n_0 = n_r + n_d \Rightarrow n_r(I^-) = n_0 - n_d = n_{I^-}^0 - n_{I^-}^d \text{ or } \frac{n_{I^-}^d}{2} = \frac{n_{I_2}}{1} \Rightarrow n_{I^-}^d = 2n_{I_2}$$

$$n_r(I^-) = n_{I^-}^0 - 2n_{I_2} d'autre \ part \ \frac{n_{I_2}}{1} = \frac{n_{S_2 O_3^{2^-}}}{2} \Longrightarrow n_{I_2} = \frac{n_{S_2 O_3^{2^-}}}{2}$$

alors
$$n_r(I^-) = n_{I^-}^0 - 2 \cdot \frac{n_{S_2 O_3^{2^-}}}{2} = n_{I^-}^0 - n_{S_2 O_3^{2^-}} = n_{I^-}^0 - C_3 \cdot V$$

$$n_r(I^-) = 10^{-4} - 10^{-2}.V$$

5.1°) La vitesse moyenne d'une réaction de disparition : $v_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ est la variation de la quantitée de la matière (au la variation de la concentration) entre deux instants t_1 et t_2 . $A(0;10.10^{-5})$; $B(10;2,6.10^{-5})$

$$v_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{(2,6-10)10^{-5}}{10-0} = 7,4.10^{-6} mol/min.$$

<u>5.2°)</u> déterminer la vitesse instantanée de disparition de I^- : La vitesse instantanée d'une réaction de disparition est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant considéré. $V_t = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dc}{dt}$.

à t=8min A (0; 8.10⁻⁵) B (8; 3,8.10⁻⁵).
$$V_t = -\frac{(3.8-8).10^{-5}}{8-0} = 5.25.10^{-6} \text{mol/min.}$$

La vitesse diminue avec le temps car la concentration d'I diminue.

<u>Chapitre 2:</u> <u>chimie de solutions</u>

L'essentiel

I) Définitions :

Acide : selon Brönshted c'est une espèce chimique capable de céder proton H^+ dans la solution.

Base : selon Brönshted c'est une espèce chimique capable de capter proton H^+ au cours de sa réaction.

*Acide faible : dissout partiellement dans l'eau.

* Base faible : dissout partiellement dans l'eau.

*pH d'une solution d'acide fort : $pH = -log[H_3O^+]$

*pH d'une solution de base forte : $pH = 14 + log[OH^-]$

* la dilution : est l'action d'ajouter de l'eau. L'objectif de la dilution est la diminution de la concentration.

Mode opératoire :

Solutions: l'acide ou la base; eau.

Matériels : pipette ; fiole jougé

On prélève un volume d'acide ou de base par la pipette on l'introduit dans la fiole on lui ajoute de l'eau jusqu'à le trait de fiole.

On
$$a n_0 = n_1 \iff C_0 V_0 = C_1 V_1$$

Si on dilue une solution d'acide fort 10 fois le pH augment par une unité.

• Le couple acide/base AH /A⁻

AH +
$$H_2O$$
 \longrightarrow $A^- + H_3O^+$; AH/ A^- et H_3O^+ / H_2O
Les espèces chimiques dispersées dans la solution sont : AH; A^- ; OH^- ; H_3O^+
 $[H_3O^+] = 10^{-pH}$; $[OH^-] = 10^{pH-14}$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow$

$$[A^{-}] = [H_3 O^{+}]$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_0 = [A^-] \Rightarrow [AH] = C_0 - [A^-]$

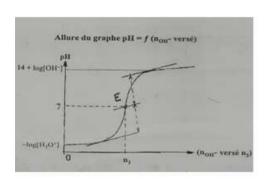
- constante d'équilibre $K_a = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}$; pKa = -logKa
- Coefficient d'ionisation $\alpha = \frac{[A^-]}{c_0}$.

II Dosage:

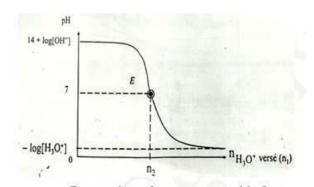
<u>1-Dosage acide fort par une base forte ou base forte par un acide fort:</u> dans les deux cas on a : Equation du dosage :

 $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$. La solution Obtenu à l'équivalence est neutre pH = 7. A l'équivalence $n_A = n_B \Leftrightarrow C_AV_A = C_BV_{B\acute{e}q}$

- Manipulation: * solutions utilisées: acide; base et indicateur convenable.
 - * matériels utilisées : bécher ; burette ; pH mètre et agitateur magnétique.



Dosage acide fort par une base forte



Dosage base forte par un acide fort

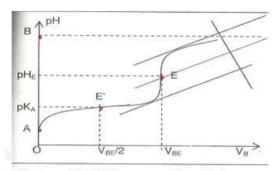
2-Dosage acide faible par une base forte.

Equation du dosage $AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$ la solution Obtenu à l'équivalence est basique.

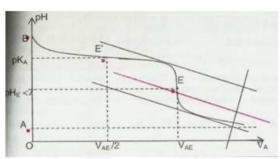
A l'équivalence $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{B \in g}$

<u>Relation Henderson</u>: $pH = pKa + log(\frac{[A^-]}{[AH]})$.

A demi-équivalence $V_b = \frac{V_{B\acute{e}q}}{2}$; $n_B = \frac{n_A}{2}$ et $[AH] = [A^-]$ et pH = pKa.



Dosage acide faible par une base forte



Dosage base faible par un acide fort

3-Dosage base faible par un acide fort.

Equation du dosage $A^- + H_3O^+ \longrightarrow AH + H_2O$ la solution Obtenu à l'équivalence est un acide.

A l'équivalence $n_A = n_B \iff C_A V_A = C_B V_{B\acute{e}q};$ $\underbrace{Relation\ Henderson}_{V_{A'}}: pH = pKa + log(\frac{[A^-]}{[AH]}).$

A demi-équivalence $Va = \frac{V_{A \in q}}{2}$; $n_A = \frac{n_B}{2}$; $[AH] = [A^-]$ et pH = pKa.

• <u>Les indicateurs colorés</u>: sont des réactifs dont la couleur depent du pH (couleur forme acide différent du couleur de forme basique).

Indicateur	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
BBT	Jaune	6 - 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,1 - 10	Rouge

Exercice 1

Rappeler la définition d'une base forte. Donner des exemples.

- 2. On prépare une solution aqueuse S_1 en dissolvant 16.10^{-2} g d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau pure.
- 2-1 Ecrire l'équation de la dissolution dans l'eau.
- 2-2 Calculer la concentration C_1 de cette solution.

On donne: Na=23 g/mol; O=16g/mol; H=1g/mol.

- 2-3. En déduire la valeur du pH_1 de cette solution.
- 3. On prend un volume V_I = 20 ml de la solution précédente et on lui ajoute un volume Ve d'eau pure pour obtenir une nouvelle solution S_2 de pH = 11
- 3.1 Donner le nom de cette opération.
- 3.2 Calculer le volume Ve.

- I) Une solution S_0 d'acide chlorhydrique a un pH = 2,3. A l'aide de cette solution, on souhaite préparer $V_1 = 1000$ ml de solution S_1 ayant un pH = 3.
- **O**Calculer les concentrations de S_0 et S_1 .
- Décrire les diverses étapes de cette préparation ; citer le matériel utilisé.
- II) On dispose d'une solution S_0 d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. On prépare par dilution, 100ml d'une solution S_1 en diluant vingt fois S_0 .
- **O**Calculer le volume V_0 utilisé de $S_{0'}$; et décrire les diverses étapes de la préparation de $S_{1'}$.
- **2**Déterminer, à 25° C, les pH de S_0 , et S_1 ,

Exercice n°3

L'acide nitrique HNO3 est un acide fort;

- 1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de l'acide nitrique dans l'eau.
- 1.2 Un flacon commercial de 1L d'acide nitrique de densité 1,2 contient en masse 76% de HNO₃. Quelle est la concentration C de l'acide nitrique ?
- 1.3 On veut préparer 2L de solutions de HNO_3 de pH=1,5 Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?
- 2. On dissout 2,46g de cristaux d'éthanoate de sodium CH₃COONa dans 0,3L d'eau distillée.
- 2.1Calculer la concentration de la solution ainsi obtenue.
- 2.2 Le pH de cette solution vaut 8,9 à 25°C, l'éthanoate de sodium est-il une base faible ou forte ? Justifier.
- 2.3 Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanoate de sodium et l'eau. Préciser le couple acide mis en jeu dans la réaction

Exercice 4

Une solution d'ammoniac dans l'eau a un pH égal à 11,2 à 25°C.

1/ Faire le bilan qualitatif et quantitatif des espèces chimiques dans la solution.

2/ Calculer la concentration initiale en ammoniac.

Le pK_a du couple ion ammonium-ammoniac sera égal à 9,2.

Exercice 5

Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium de molarité 0,1mol/l a un pH égal à 5,1 à 25°C.

Chimie

- 1) Faire le bilan qualitatif et quantitatif des espèces chimiques dans la solution.
- 2) Calculer le pKa du couple ion ammonium-ammoniac.

Exercice 6

On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide formique HCOOH à 1.10^{-2} mol/l, on trouve $pH_1 = 2.9$. On dilue dix fois la solution S_1 , le pH de la solution S_2 obtenue est $pH_2 = 3.4$.

- 1. L'acide formique est-il un acide fort ? Justifier.
- 2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
- 3. Identifier le couple acide/base mis en jeu.
- 4. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution S_1 . En déduire le coefficient a_1 .
- p5. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution S_2 . En déduire le coefficient α_2 .
- 6. Comparer a1 et a2. Conclure.

Exercice 7

Dans un bécher (A), on verse un volume V_1 =10 cm³ d'une solution (S_1) d'un acide A_1H de concentration molaire C_1 et de pH_1 =2,7. Dans un autre bécher (B) on verse un volume V_2 =10cm³, d'une solution (S_2) d'un acide A_2H de concentration molaire C_2 et de pH_2 = 1,5. On ajoute dans chaque bécher un volume V= 90 cm³ d'eau pure et on mesure le pH des nouvelles solutions (S_1) et (S_2), on trouve pH_1' = 3,25 et pH_2' = 2,5

- 1. Montrer que A_1H est faible et A_2H est fort ?
- **2.** Sachant que $C_1 = 2.5 \ 10^{-2} \ mol/l$
- a. Calculer la molarité des espèces chimiques présentes dans la solution (S_1)
- **b.** En déduire le pKa du couple A_1H/A_1^-
- 3. Définir le coefficient d'ionisation α d'un acide. Calculer α pour chacune des solutions (S_1) , (S_1) , (S_2) et (S_2)

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Collections des éxercices Chimie

4. Etablir la relation : pour un acide faible

Exercice 8

A la température de $25^{\circ}C$ et par dissolution de deux acides A_1H et A_2H séparément dans l'eau, on prépare deux solutions (S_1) et (S_2) de même concentration $C_1 = C_2$ de pH respectivement $pH_1 = 2,9$ et $pH_2 = 2$. On prélève 50 ml de chacune des deux solutions (S_1) et (S_2) et on lui ajoute 450 ml d'eau distillée. Les pH des nouvelles solutions sont respectivement $pH_1' = 3,4$ et $pH_2' = 3$.

- 1°) a) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort en fonction de la concentration C de la solution.
- b) En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monoacide fort.
- 2°) a) Comparer les forces relatives des acides A_1H et A_2H et déduire que l'un est fort l'autre est faible.
- b) Calculer la valeur commune à C_1 et C_2 .
- 3°) On considère la solution de l'acide faible.
- a-Montrer que l'on peur écrire, avec une approximation (C = [AH]): $pH = \frac{1}{2}(pKa logC)$.
- b-Calculer le pKa de l'acide.
- c-A 20 ml de la solution de cet acide on ajoute un volume d'eau Ve, on remarque que le pH varie de 0,2.
- c-1- Dire si cette variation est une augmentation ou une diminution. Justifier.
- c-2- Calculer Ve.

Exercice 9

- 1. Le pH d'une solution S_1 d'hydroxyde de sodium est 12. Combien de moles de soude a-t-on dissout dans un litre d'eau pour préparer cette solution ?
- 2. L'acide éthanoïque est un acide faible de constante d'acidité $ka = 1,6.10^{-5}$. La mesure du pH d'une solution S_2 de cet acide donne 3,4.
- 2.1 Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- 2.2 Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution et en déduire la concentration initiale de la solution S_2 .
- 2.3 Calculer le coefficient d'ionisation de cet acide.
- 3. On mélange le volume $v_1 = 20cm^3$ de la solution S_1 avec un volume $v_2 = 40cm^3$ de la solution S_2 .
- 3.1 Quel est le pH de ce mélange? Comment appelle-t-on ce genre de solution? Quelle propriété remarquable possède ce mélange?
- 3.2 On ajoute une masse m de soude au mélange précédent le pH dévient 4,9 Déterminer la valeur de cette masse si on néglige la variation du volume.
- On Donne: Na = 23g/mol; O = 16g/mol; H = 1g/mol.

Exercice 10

On dissout 3,45g d'un acide carboxylique dans de l'eau pour obtenir 0,75L de solution Sa. On dispose dans un bêcher $30cm^3$ de cette solution que l'on neutralise progressivement par une solution S_b d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,1mol/L$. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH en fonction du volume V_b de base versé. On obtient les résultats suivants :

$V_b (cm^3)$	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pН	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

1 Tracer la courbe pH = $f(V_b)$. On donne $1cm \rightarrow 2cm^3$ et $1cm \rightarrow 1$ unité de pH

- 2 Déduire de la courbe :
- 2.1 Les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.2 La concentration initiale de l'acide carboxylique, en déduire sa masse molaire puis sa formule brute.
- 2.3 Le pKa du couple acide base étudié.
- 3 Pour un volume versé $V_b = 28 \text{cm}^3$ calculer les molarités des diverses espèces chimiques présentes dans le bêcher, calculer le pKa.
- 4 Calculer les volumes V_a de la solution Sa et V_b de la solution S_b nécessaires à la préparation d'un, volume de 75cm³ de solution dont le pH = pKa.

Exercice 11

Par dissolution de chacun des deux acides A_1H et A_2H séparément dans l'eau, on prépare deux solutions S_1 et S_2 de concentrations molaires respectives $C_1 = 10^{-3}$ mol/L et

 $C_2 = 72,4.10^{-3}$ mol/L mais de même pH=3 à la température 25°C.

- 1.1 Déterminer la molarité de chacune des solutions S_1 et S_2 en ions hydroniums.
- 1.2 L'un de ces deux acides est fort; lequel? Justifier.
- 1.3 Ecrire pour chacun des acides A_1H et A_2H l'équation de la réaction accompagnant sa dissolution dans l'eau.

Couple acide/base	рКа
HCOOH/HCOO-	3,75
CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	4,75
$C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$	4,86

- 2 Déterminer le pKa du couple acide-base auquel appartient l'acide A_2H et en déduire le nom et la formule semi développée de cet acide (voir tableau).
- $3.1 \text{ A } 50\text{cm}^3$ de la solution S_2 , on ajoute une solution diluée de soude de concentration molaire C.
- A)- Déterminer C sachant que pour atteindre l'équivalence, il a fallu ajouter progressivement 40cm3 de cette solution basique.
- B)-Bien que l'on soit à l'équivalence, la solution contient encore des molécules A_2H .

Expliquer leur présence et en déduire le caractère de la solution obtenue à l'équivalence.

3.2 On utilise maintenant 100cm^3 de la solution S_2 auxquels on ajoute progressivement 40cm^3 de la solution de soude utilisée précédemment. Déterminer le pH de la solution obtenue.

1 On prépare une solution aqueuse S_a d'un acide AH de concentration $C_a=10^{-3}$ mol/L. La mesure du pH de la solution S_a donne pH=3,9.

- 1.1 Montrer que l'acide AH est un acide faible et écrire l'équation de sa dissolution dans l'eau pure
- 1.2 Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la solution S_a et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du pKa du couple AH/A.
- 1.3 En considérant le tableau, identifier l'acide AH parmi ceux du tableau et classer les acides selon leur force croissante.

Acide	C_6H_5COOH	CH ₃ COOH	C_2H_5COOH	НСООН
рКа	4,2	4,8	4,9	3,8

- 1.4 Montrer que le coefficient d'ionisation de l'acide AH peut s'écrire sous la forme : $\alpha = \frac{1}{1+10}(pKa pH)$
- 2 On ajoute à un volume Va=20mL de la solution S_a un volume $V_b=4mL$ d'une solution S_b d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=10-2$ mol/L. Le mélange obtenu a pour pH=3,8.
- 2.1 Ecrire l'équation de la réaction entre les deux solutions Sa et Sb.
- 2.2 On ajoute au mélange précédent un volume V de la solution S_b d'hydroxyde de sodium et on obtient un nouveau mélange dont le pH=pKa. Montrer que la valeur du volume V est

$$V = \frac{C_a V_a}{2C_b} - V_b$$

Exercice 13

On dispose une solution A d'acide éthanoïque de concentration C_A =0,1mol/l On ajoute sur 500ml de A une quantité d'eau distillée pour obtenir un litre d'une solution B. On ajoute sur 100ml de A une quantité d'eau distillée pour obtenir un litre d'une solution C.

- 1-Calculer la concentration de B et C
- 2-Classez ces trois solutions selon les valeurs de pH prévus.
- 3-On mesure le pH de la solution B, pH=3,1 Déterminer les espèces chimiques dans la solution puis calculer ces concentrations.
- 4-On ajoute sur 20ml de A 10ml d'une solution d'éthanoate de sodium
- C_b =0,1mol on obtient un mélange de pH=4,5 Déterminer les espèces chimiques dans la solution puis calculer ces concentrations.
- 5-Déduire Ka et le pKa du couple (CH₃COOH / CH₃COO⁻).

Exercice14

On dissout 240ml d'ammoniac gazeux dans un litre d'eau pour obtenir une solution S_0 dont pH=10,6

- 1-Calculer C₀.
- 2-Donner la définition de la base selon Bronsted et écrire l'équation de dissolution d'ammoniac dans l'eau en précisant les couples intervenants.
- 3-Montre que l'ammoniac est une base faible.
- 4-Déduire pKa pour le couple Acide-Base. $V_m=24L/mol$.

On se propose de vérifier la masse d'acide ascorbique (Vitamine C) contenue dans un comprimé d'un produit du commerce «VITAMINE C 500». L'acide ascorbique est un monoacide faible de formule $C_6H_7O_6H$ c'est à dire de la forme AH.

On écrase soigneusement le comprimé puis, avec la poudre obtenue, on prépare 100 cm³ d'une solution S d'acide ascorbique. On se propose de doser la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique 0,02 mol/L. Pour cela on prélève 10 cm³ de la solution S que l'on introduit dans un bêcher B et on ajoute de l'eau distillée de façon à obtenir l'immersion de l'électrode combinée du pH-mètre.

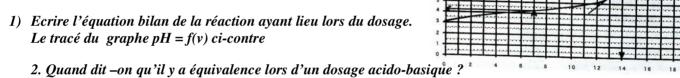
I. Préparation:

- 1) faire un schéma annoté du dispositif expérimental mis en œuvre pour le dosage (matériel, solutions.)
- 2) La solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,02 mol/L a été préparée juste avant son utilisation en diluant avec précision une solution de concentration 0,1 mol/L. Indiquer le mode opératoire sachant que l'ont peut disposer du matériel suivant : pipette jaugées : 10 et 20 cm³ fioles jaugées : 100, 250,500 cm³.

II. Dosage pH-métrique :

On suit l'évolution du pH lorsqu'on verse progressivement la

Solution d'hydroxyde de sodium 0,02 mol/L dans le bêcher B.



- 3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence
- 4. Déterminer graphiquement la constante d'acidité du couple AH/A

(Acide ascorbique/ion ascorbate).

5. A partir de V_E déterminer la quantité de matière et la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

III. Dosage colorimétrique :

On peut réaliser un dosage de la solution S à l'aide d'un indicateur coloré.

Quel indicateur coloré, à choisir dans la liste ci-contre, pourrait-on utiliser?

Justifier ce choix. Données : M(C) = 12g/mol; M(O) = 16g/mol; M(H) = 1g/mol

Indicateur	Zone de virage
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge de crésol	7,0 - 8,8
Dhinal abadiina	02 00

L'acide benzoïque est additif alimentaire présent dans certains boissons . C'est un acide de formule C_6H_5COOH .

24

- 1. On réalise une solution aqueuse d'acide benzoïque à 2g/L .Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide sur l'eau et calculer, en mol/L, la concentration C de l'acide.
- 2. la mesure de pH donne pH=3.Montre que l'acide benzoïque est un acide faible .Calculer son coefficient d'ionisation. Déduire la valeur de pKa du couple acide benzoïque/ion benzoate.
- 3. L'acide benzoïque est-il un acide plus fort ou plus faible que l'acide acétique de pKa 4,75 ?

M(H) = 1g/mol; M(C) = 12g/mol; M(O) = 16g/mol.

Les solutions

Exercice 1

<u>1°) Rappel la définition d'une base forte</u> :Une base forte est une base qui dissout totalement dans l'eau. NaOH, KOH.... **H**₂**O**

2.1°) L'équation de dissolution :NaOH
$$\rightarrow$$
 Na⁺ + OH

2.2°) Calcul la concentration
$$C_1$$
 _ $C_1 = \frac{n}{v_s} = \frac{m}{v_{s.M}} = \frac{16.10^{-2}}{1.40} = 4.10^{-3} mol/L$

$$2.3^{\circ}$$
) la valeur du pH_{1} $p^{H_{1}} = 14 + log[OH^{-}] = 14 + log(4.10^{-3}) = 11,60$

3°) 1°) Cette opération est appelée la dilution.

3°)2°) Calcul le volume Ve

$$C_1V_1 = C_2V_2 \implies V_e = \frac{c_1V_1}{c_2} - V_1 \text{ Avec } C_2 = 10^{pH-14} \text{ alors}$$

$$V_e = \frac{4.10^{-3}.1010^{-3}}{10^{11-14}} - 10.10^{-3} = 30ml.$$

I-1°) Calculer les concentrations de S₀ et S₁.

$$C_0 = 10^{-pH_0} = 10^{-2.3} = 5,01.10^{-3} mol/L.$$
 $C_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-3} = 10^{-3} mol/L.$

 2°) On prélève un volume V_0 d'acide par la pipette, on l'introduit dans la fiole jaugé de 1000ml et on lui ajoute de l'eau jusqu'au trait de fiole.

25

II-1°) les diverses étapes de la dilution

on sait que le facteur de dilution $k = \frac{C_0}{C_1} = \frac{V_1}{V_0}$ donc $\frac{V_1}{V_0} = 20 \implies V_0 = \frac{V_1}{20} = \frac{100}{20} = 5ml$. On prélève un volume $V_0 = 5ml$ de la solution S_0' par la pipette, on l'introduit dans la fiole jaugée de 100ml et on lui ajoute de l'eau jusqu'à le trait de fiole.

II-2°) Calcul le volume V_0 utilisé de S_0 ;

$$pH(S_{\theta'}) = 14 + log(C_{\theta'}) = 14 + log(5.10^{-2}) = 12.69$$

$$C_I = \frac{c_0 V_0}{V_1} = \frac{5.10^{-2.5}}{100} = 25.10^{-4} \ mol/L \implies pH(S_{1'}) = 14 + log (= 25.10^{-4}) = 11.39.$$

Exercice 3

1.1°) L'équation de dissolution :
$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$$

1.2°) Calcul la concentration commerçiale :

$$C_{commerciale} = \frac{P.d.\int_{e}}{100M} = \frac{76.1,2.1000}{100.63} = 14,47 mol/L.$$

1.3°) Calcul
$$V_0$$
 solution mère $\begin{cases} C_0 = 14,47 mol/L \\ V_0 = ? \end{cases}$

Solution fille
$$\begin{cases} C_1 = 10^{-pH} = 10^{-1.5} = 3, 1.610^{-2} mol/L \\ V_1 = 2L \end{cases}$$

$$V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0} = \frac{3,16.10^{-2} \cdot 2}{14.47} = 4,3ml$$

2.1°) Calculer la concentration

$$C_2 = \frac{n}{V_S} = \frac{m}{M.V_S} = \frac{2,46}{82.0.3} = 0,11 mol/L$$

2.2°) nature de la base : L'éthanoate de sodium est une base faible car

$$pH = 14 + log(0,11) = 13,04 \neq pH \ donné$$

2.3°) L'équation de la réaction de l'éthanoate de sodium avec l'eau.

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

Le couple mis en jeu est CH₃COOH / CH₃COO⁻

Exercice 4

<u>Les espèces chimiques existantes dans la solution sont</u> : NH_3 , NH_4^+ , OH^- , H_3O^+ et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,2} = 6, 3. 10^{-12} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-2.8} = 1,58.10^{-3} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [NH_4^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$

26

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \Longrightarrow [NH_4^+] \approx [OH^-] \approx 1,58.10^{-3} mol/L.$$

on a que
$$pH = pKa + log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH-pKa} \Rightarrow [NH_3] = 10^{pH-pKa}.[NH_4^+]$$

$$[NH_3] = 10^{11,2-9,2}.1,58.10^{-3} = 0,158mol/L$$

$$C_{0=}[NH_3] + [NH_4^+] = 0.158 + 1.58.10^{-3} = 0.1595 mol/L.$$

Exercice 5

<u>1°) Les espèces chimiques existantes dans la solution sont</u> : NH_3 , NH_4^+ , Cl^- , OH^- , H_3O^+ et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5.1} = 7,9432.10^{-6} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-8.9} = 1,2589.10^{-9} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ avec $[Cl^-] = 0,1mol/L$

$$[NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [H_3O^+] = 0, 1 + 1,2589.10^{-9} - 7,9432.10^{-6} = 0,09999mol/L$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_{0=}[NH_3] + [NH_4^+] \Rightarrow$

$$[NH_3] = C_0 - [NH_4^+] = 0, 1 - 0,09999 = 10^{-5} mol/L.$$

$$pKa = pH - log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5, 1 - log \frac{10^{-5}}{0,09999} = 9, 1$$

Exercice 6

1°) nature de l'acide

L'acide formique est un acide faible car la dilution d'un acide fort dix fois augmente le pH par une unité.

$$HCOOH + H_2O \longrightarrow HCOO^- + H_3O^+$$

2°) l'équation-bilan de la réaction de l'acide formique avec l'eau

3°) Le couple mis en jeu HCOOH/HCOO-

 4°) Les espèces chimiques existantes dans la solution S_1 sont : HCOOH; $HCOO^-$; OH^- , H_3O^+ et H_2O

27

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.9} = 1,26.10^{-3} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-11,1} = 7,9410^{-12} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [HCOO^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[HCOO^{-}] = [H_3O^{+}] = 1,26.10^{-3} mol/L$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_{0}=[HCOO^{-}]+[HCOOH] \Rightarrow$

$$[HCOOH] = C_0 - [HCOO^-] = 10^{-2} - 1,26.10^{-3} = 8,74.10^{-3} \ mol/L$$

le coefficient a₁

$$\alpha_1 = \frac{[HCOO^-]}{C_0} = \frac{1,26.10^{-3}}{10^{-2}} = 12,6\%$$

5°) <u>Les espèces chimiques existantes dans la solution S_2 sont</u>: HCOOH; $HCOO^-$; OH^- , H_3O^+ et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.4} = 4.10^{-4} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-10,6} = 2,51.10^{-11} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [HCOO^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[HCOO^{-}] = [H_3O^{+}] = 4.10^{-4} mol/L$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_2 = [HCOO^-] + [HCOOH] \Rightarrow$

$$[HCOOH] = C_2 - [HCOO^-] = 10^{-3} - 4.10^{-4} = 9, 6.10^{-4} mol/L$$

$$\alpha_2 = \frac{[HCOO^-]}{C_2} = \frac{4.10^{-4}}{10^{-3}} = 40\%$$

6°) comparaison

 $\alpha_1 < \alpha_2$ la dilution augmente l'ionisation

Exercice 7

1°) Nature des acides :

 $V'_1 = V'_2 = 100 \implies$ le facteur de dilution k=10, le pH d'un acide fort doit augmenter par une unité, alors le pH de la solution S_1 augmente par 0,55 et le pH de la solution S_2 augmente par 1 par conséquence A_1 H est un acide faible et A_2 H est un acide fort.

28

 2°) a°) Les espèces chimiques existantes dans la solution S_1 sont : A_1H ; A_1^- ; OH^- , H_3O^+ et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,7} = 2.10^{-3} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-11,3} = 5,01.10^{-12} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[A_1^-] = [H_3O^+] = 2.10^{-3} mol/L$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_{0}=[HCOO^{-}]+[HCOOH] \Rightarrow$

$$[A_1H] = C_1 - [A_1^-] = 2, 5.10^{-2} - 2.10^{-3} = 2.3.10^{-2} mol/L$$

b°) Calcul pKa

$$K_a = \frac{[A_1^-] \cdot [H_3 O^+]}{[A_1 H]} = \frac{[H_3 O^+]^2}{[A_1 H]} = \frac{(2.10^{-3})^2}{2, 3.10^{-2}} = 1,73.10^{-4} \Longrightarrow$$

$$pKa + -logK_a + -log1,73.10^{-4} = 3.8$$

3°) le coefficient d'ionisation α d'un acide

$$\alpha_1 = \frac{[H_30^+]}{C_1} = \frac{2.10^{-3}}{2.5.10^{-2}} = 8\%$$

$$\alpha'_1 = \frac{[H_30^+]}{c'_1}$$
; $C'_1 = \frac{c_1.V_1}{V'_1} = \frac{2.5.10^{-2}.10}{100} = 2.5.10^{-3} \ mol/L \implies \alpha'_1 = \frac{10^{-3.25}}{2.5.10^{-3}} = 22.49\%$

$$\alpha_2 = \frac{[H_3 0^+]}{C_2} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH}} = 100\%$$
 acide fort s'ionise totalement.

$$\alpha'_2 = \frac{[H_3 0^+]}{c'_2}; C'_2 = \frac{c_2 V_2}{V'_2} = \frac{10^{-1.5}.10}{100} = 3,16.10^{-3} mol/L \implies \alpha'_2 = \frac{10^{-2.5}}{3,16.10^{-3}} = 3,00.07206$$

<u>4°) démonstration</u> $pH = pKa + log \frac{[A^-]}{[AH]}$ avec $[A^-] = \alpha C_0$ et $[AH] = C_0 - \alpha C_0 \iff$

$$pKa = pH - log\frac{[A^{-}]}{[AH]} = pH - log\frac{\alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = pH - log\frac{\alpha C_0}{C_0(1-\alpha)} \Longrightarrow$$

$$pKa = pH - log \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$$

1°) a)l'expression du pH;

$$pH = -log[H_3O^+].$$

b°) variation de pH

Lorsqu'on dilue un acide fort 10 fois son pH augmente par une unité

 2°) a°) comparaison Plus le pH est petit plus l'acide est fort, donc A_1H est l'acide faible et A_2H est l'acide fort.

29

$$b^{\circ}$$
) Pour un acide fort $[H_3O^+] = 10^{-pH}$; $C_2 = C_1 = 10^{-pH} = 10^{-2} mol/L$.

$$-log\frac{[H_3O^+]^2}{C} = -2log[H_3O^+] + logC \iff pKa = 2pH + logC \implies pH = \frac{1}{2}(pKa - logC)$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - logC)$$

B°) Calcul pKa:
$$pKa = 2pH + logC = 2.2,9 + log 10^{-2} = 3,8$$

C-1) Cette variation est une augmentation car la dilution diminue la concentration et augmente le pH.

C-2 Calcul V_e: on a
$$C_1.V_1 = C'_1(V_1 + V_e) \Rightarrow V_e = \frac{C_1.V_1}{C'_1} - V_1$$

La nouvelle valeur de pH est 2,9+0,2=3,1

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.1} = 7,94.10^{-4} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-10.9} = 1,2510^{-11} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[A_1^-] = [H_3O^+] = 7,94.10^{-4} mol/L$$

$$pH = pKa + log \frac{[A_1^-]}{[A_1H]} \Rightarrow \frac{[A_1^-]}{[A_1H]} = 10^{pH-pKa} \Rightarrow [A_1H] = [A_1^-]10^{pKa-pH} \Rightarrow$$

$$[A_1H] = 7,94.10^{-4} 10^{3,8-3,1} = 39,79.10^{-4} mol/L.$$

$$C_1' = [A_1^-] + [A_1H] = 7,94.10^{-4} + 39,79.10^{-4} = 47,73.10^{-4} mol/L.$$

$$V_e = \frac{10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{47,73 \cdot 10^{-4}} - 20 \cdot 10^{-3} = 21,9 ml.$$
 ($C \neq AH$ on néglige l'approoximation).

1°) Calcul nombre de mol:

$$n = CV = 10^{pH-14}$$
. $V = 10^{-2}$. $1 = 0$, $01mol$

2°) 1°) l'équation de la réaction

$$CH_3COOH + H_2O$$
 $CH_3COO^- + H_3O^+$

<u>Les espèces chimiques existantes dans la solution sont</u> : CH_3COOH ; CH_3COO^- , OH^- , H_3O^+ et H_2O

30

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.4} = 4.10^{-4} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-10,6} = 2,51.10^{-11} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] avec [OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow$$

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 4.10^{-4} mol/L$$

$$log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pH - pKa \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH-pKa};$$

$$pKa = -logKa = -log1, 6.10^{-5} = 4,79$$

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \cdot 10^{pKa-pH} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{4,79-3,4} = 9, 8 \cdot 10^{-3} mol/L$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_{0}=[CH_3COO^-]+[CH_3COOH]$

$$C_0 = 4.10^{-4} + 9.8.10^{-3} = 1.02.10^{-2} mol/L.$$

2.2°) coefficient d'ionisation :
$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{C_0} = \frac{4.10^{-4}}{1,02.10^{-2}} = 3,92\%$$

3.1°) pH de la solution

 $V_A = 2V_B \implies n_A = 2n_B \implies pH = pKa = 4,79$ solution tampon son pH ne change pas lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide au de la base au lors de la dilution modérée.

3.2°) Les espèces chimiques dans la solution:

$$Na^+$$
; H_3O^+ H_2O , OH^- ; CH_3COOH , CH_3COO^-

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.9} = 1,26.10^{-5} mol/L.$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-9,1} = 7, 9. 10^{-10} mol/L.$$

D'après la loi de conservation de la matière $C_0' = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = \frac{C_a \cdot V_2}{V_1 + V_2} \Longrightarrow$

$$C_0' = 6,67.10^{-3} mol/L \begin{cases} C_0' = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = 6,67.10^{-3} \\ [CH_3COO^-] = [CH_3COOH].10^{pKa-pH} = 1,28[CH_3COOH] \end{cases} \Rightarrow$$

 $[CH_3COOH] = 2,92.\ 10^{-3}mol/L\ et\ [CH_3COO^-] = 1,28[CH_3COOH] = 3,73.\ 10^{-3}mol/L.$

D'après la loi d'électro neutralité : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$

$$[Na^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] - [H_3O^+] \text{ Avec } [OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$[Na^+] = [CH_3COO^-] - [H_3O^+] = 3,73.10^{-3} - 1,26.10^{-5} = 3,70.10^{-3}$$
 mol/L.

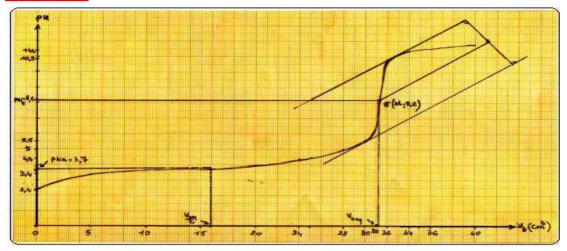
$$m_{Na^+}(totale) = [Na^+](V_A + V_B)M_{NaOH} = 3,70.10^{-3}.60.10^{-3}.40 = 8,9.10^{-3}g$$

$$m_{Na^+}(initiale) = n_{NaOH}M_{NaOH} = C_BV_BM_{NaOH} = 10^{-2}.20.10^{-3}.40 = 8.10^{-3}g$$

$$m_{Na^+}(ajout\acute{e}e) = m_{Na^+}(totale) - m_{Na^+}(initiale) = (8, 9 - 8)10^{-3} = 0,9mg.$$

Exercice 10

1°) La courbe



2.1°) Les coordonnées du E: d'après la courbe : $V_{B\acute{e}q}=31ml$ et $p^{H_E}\approx 8,4$ donc

E(31; 8,4)

2.2°) Calcul la concentration : à l'équivalence $n_A = n_B \iff C_B V_{B \'eq} = C_A V_A \implies C_A = \frac{C_B V_{B \'eq}}{V_A} = \frac{0,1.31}{30} = 0,10 \ mol/L.$

$$m_A = n_A. M_A \Rightarrow M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{m_A}{c_A V_S} = \frac{3,45}{0,10.0,75} = 46g/mol$$

La formule générale d'acide carboxylique est $C_nH_{2n}O_2 \Leftrightarrow 14n+32=46 \Rightarrow n=\frac{46-32}{14}=1$

Donc la formule brute est HCOOH acide méthanoïque

2.3°) Le pKa du couple acide base étudié.

à la demi-équivalence pKa =pH (graphiquement $\frac{V_{B\acute{e}q}}{2}$ = 15,5ml

alors
$$pH \approx 3.8 \Rightarrow pKa = 3.8$$

3°) Calcul le pKa : Pour volume $28cm^3$ le pH = 5

Les espèces chimiques dans la solution: Na⁺, H₃O⁺, H₂O, OH⁻; HCOOH, HCOO⁻

32

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5} mol/L.$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-9} mol/L.$$

<u>D'après la loi d'électro neutralité</u>: $[HCOO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$

$$[HCOO^{-}] = [Na^{+}] - [OH^{-}] + [H_3O^{+}] \text{ Avec } [OH^{-}] \ll [H_3O^{+}]$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{0, 1.28}{30 + 28} = 0,048 \ mol/L.$$

$$[HCOO^{-}] = [Na^{+}] + [H_3O^{+}] = 0,048 + 10^{-5} \approx 0,048 mol/L$$

<u>D'après la loi de conservation de la matière</u> $C'_0 = [HCOO^-] + [HCOOH]$

or
$$C'_0 = \frac{C_A V_A}{V_B + V_A} = \frac{0, 1.30}{28 + 30} = 0,051 mol/L \implies$$

$$[HCOOH] = C_0 - [HCOO^-] = 0,051 - 0,048 = 0,003 mol/L$$

$$Ka = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{0,048.10^{-5}}{0,003} = 1,6.10^{-4} \Rightarrow pKa = -log1,6.10^{-4} = 3,79$$

<u>4°) les volumes Va de la solution Sa et Vb de la solution Sb</u>

$$\begin{cases} V_A + V_B = 75 \\ Si\left(pH = pKa\right)V_A = 2V_B \implies 3V_B = 75 \implies V_B = \frac{75}{3} = 25ml \implies V_A = 50ml \end{cases}$$

Exercice 11

1.1°) la molarité des solutions S_1 et S_2 en ions hydroniums

Pour la solution S_1 : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} mol/L$

Pour la solution S_2 : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} mol/L$

1.2°) Nature de l'acide

 $pH_1 = -logC_1 = -log(10^{-3})$ = 3 est égale pH donné donc A_1H est un acide fort

 $pH_2 = -logC_2 = -log(72, 4. 10^{-3}) = 1,14 \text{ est } \neq pH \text{ donn\'e } A_2H \text{ est un acide faible.}$

1.3°) Les équations des dissolutions

$$A_1H + H_2O$$
 $A_1^- + H_3O^+$
 $A_2H + H_2O$ $A_2^- + H_3O^+$

2°) Calcul le pKa:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-11} mol/L.$$

D'après la loi d'électro neutralité : $[H_3O^+] = [A_2^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[A_2^-] = [H_3O^+] = 10^{-3} mol/L$$

$$C_2 = [A_2^-] + [A_2H] \Rightarrow [A_2H] = C_2 - [A_2^-] = 72, 4.10^{-3} - 10^{-3} = 71, 4.10^{-3} mol/L$$

$$K_a = \frac{[A_2^-] \cdot [H_3 O^+]}{[A_2 H]} = \frac{[H_3 O^+]^2}{[A_2 H]} = \frac{(\mathbf{10}^{-3})^2}{\mathbf{71}, \mathbf{4} \cdot \mathbf{10}^{-3}} = \mathbf{1}, \mathbf{4} \cdot \mathbf{10}^{-5} \Longrightarrow pKa = -logKa = 4.85$$

D'après le tableau c'est la valeur du pKa du couple acide propanoïque / propanoate, sa formule développée est $CH_3 - CH_2 - COOH$.

3.1°) A) Calcul la concentration

à l'équivalence
$$n_A = n_B \iff CV_{B\acute{e}q} = C_AV_A \implies C = \frac{C_AV_A}{V_{B\acute{e}q}} = \frac{72,4.10^{-3}.50}{40} = 90,5.10^{-3}$$
 mol/L.

B) Explication

à l'équivalence toutes les molécules de A_2H sont transformées en ion A_2^- mais malgré tout on peut observer la présence de faible quantité de A_2H dans la solution selon :

$$A_2^- + H_2O$$
 \longrightarrow $A_2H + OH^-$ la solution obtenue est une solution basique.

3.2°) Le pH de la solution obtenue.

$$n_A = C_A V_A = 72, 4.10^{-3}.100.10^{-3} = 7, 24.10^{-3} mol$$

 $n_B = C_B V_B = 90, 5.10^{-3}.40.10^{-3} = 3,62.10^{-3} mol$

 $n_B = \frac{n_A}{2}$ \Longrightarrow donc la solution obtenue est une solution tampon alors pH =pKa = 4,85

Exercice 12

1.1°) Nature et l'équation de dissolution de AH

34 Collections des éxercices Chimie

L'acide est faible si son pH est différent de $-\log Ca$. $-\log 10^{-3} = 3 \neq pH$ donné donc l'acide est faible

$$AH + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$$

1.2°) Les espèces chimiques existants dans la solution Ssont: AH; A-; OH-, H₃O+ et H₂O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.9} = 1,25.10^{-4} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-10,1} = 7,94.10^{-11} mol/L.$$

<u>D'après la loi d'électro neutralité</u>: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[A^{-}] = [H_3O^{+}] = 1,25.10^{-4} mol/L$$

<u>D'après la loi de conservation de la mati</u>ère $C_{0=}[A^-] + [AH] \Rightarrow$

$$[AH] = C_0 - [A^-] = 10^{-3} - 1,25.10^{-4} = 8,75.10^{-4} mol/L$$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3 O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3 O^+]^2}{[AH]} = \frac{(1,25.10^{-4})^2}{8,75.10^{-4}} = 1,78.10^{-5} \Longrightarrow$$

$$pKa = -logK_a = -log1,78.10^{-5} = 4,74$$

1.3°) Identification et classement de l'acide

D'après le tableau l'acide AH est : acide éthanoïque $CH_3 - COOH$.

Ordre de croissant:

1.4°) démonstration

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} = \frac{1}{1 + \frac{[AH]}{[A^-]}} d'$$
 autre part on a $\frac{[AH]}{[A^-]} = 10^{pKa - pH} \implies$

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{pKa - pH}}$$

2.1°) L'équation de la réaction entre les deux solutions Sa et Sb.

$$CH_3 - COOH + OH^- \longrightarrow CH_3 - COO^- + H_2O$$

2.2°) démonstration

Si le pH=pKa la solution est tamponnée $\Leftrightarrow n_B = \frac{n_A}{2} \Leftrightarrow C_b(V + V_b) = \frac{C_a V_a}{2} \Rightarrow$

35

$$V = \frac{C_a V_a}{2C_b} - V_b$$

Exercice 13

1°) Calcul la concentration de B et C

Solution mère
$$\begin{cases} C_A = 0, 1 mol/L \\ V_A = 500 ml \end{cases}$$
 Solution fille $\begin{cases} C_B = ? \\ V_B = 1L \end{cases}$

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{0.1.500.10^{-3}}{1} = 5.10^{-2} mol/L$$

Solution mère
$$\begin{cases} C_A = 0, \frac{1mol}{L} \\ V_A = 100ml \end{cases}$$
 solution fille
$$\begin{cases} C_C = ? \\ V_C = 1L \end{cases}$$

$$C_C = \frac{C_A \cdot V_A}{V_C} = \frac{0, 1.100.10^{-3}}{1} = 10^{-2} mol/L$$

2°) Le classement: Plus la concentration est grande plus le pH est petit donc $p^{H_A} < p^{H_B} < p^{H_C}$

3°) Les espèces chimiques existants dans la solution S sont: AH; A-; OH-;, H₃O+ et H₂O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,1} = 7,94.10^{-4} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-10,9} = 1,25.10^{-11} mol/L.$$

<u>D'après la loi d'électro neutralité</u> : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$[A^{-}] = [H_3O^{+}] = 7,94.10^{-4} mol/L$$

<u>D'après la loi de conservation de la matière</u> $C_B = [A^-] + [AH] \Rightarrow$

$$[AH] = C_0 - [A^-] = 5.10^{-2} - 7,94.10^{-4} = 4,92.10^{-2} mol/L$$

 $\frac{4^{\circ}) \ Les \ esp\`{e}ces \ chimiques \ existants \ dans \ la \ solution \ Ssont}{[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,5} = 3,16.10^{-5} mol/L}$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-9.5} = 3, 16. 10^{-10} mol/L.$$

$$[N_a^+] = \frac{n_B}{V_S} = \frac{C_b \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{0, 1.10}{20 + 10} = 3, 33.10^{-2} mol/L$$

$$[CH_3 - COO^-] = \frac{n_B}{V_S} = \frac{C_b \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{0, 1.10}{20 + 10} = 3,33.10^{-2} mol/L$$

5°) Calcul le pKa

$$K_a = \frac{[CH_3 - COO^-].[H_3O^+]}{[CH_3 - COOH]} = \frac{3,33.10^{-2}.3,16.10^{-5}}{6,66.10^{-2}} = 1,58.10^{-5}$$

$$pKa = -logK_a = -log1, 58.10^{-5} = 4.8$$

Exercice 14

1°) Calcul la concentration:

$$C = \frac{n}{V_s}$$
; pour les gaz $n = \frac{V_g}{V_m} \Longrightarrow C_0 = \frac{V_g}{V_m V_s} = \frac{240.10^{-3}}{24.1} = 10^{-2} mol/L$

2°) Définition de base forte et l'équation de dissolution d'ammoniac

Base : selon Brönshted c'est une espèce chimique capable de capter proton H^+ au cours de sa réaction exemple : NaOH et NH_3

36

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 les couples sont $\frac{NH_4^+}{NH_3}$ et $\frac{H_2O}{OH^-}$

3°) Nature de base ammoniac

 $pH = 14 + log(C_B) = 14 + log(10^{-2}) = 12 \neq de \ pH \ donné \ donc \ l'ammoniac \ est \ une \ base faible.$

 4°) Les espèces chimiques existants dans la solution Ssont: NH_3 :; NH_4^+ ; OH^- ;, H_3O^+ et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10.6} = 2,51.10^{-11} mol/L$$

$$[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{-3.4} = 3.98.10^{-4} mol/L$$

<u>D'après la loi d'électro neutralité</u> : $[H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-]$ or $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 3,98.10^{-4} mol/L$$

<u>D'après la loi de conservation de la matière</u> $C_0 = [NH_4^+] + [NH_3] \Rightarrow$

$$[NH_3] = C_0 - [NH_4^+] = .10^{-2} - 3,98.10^{-4} = 9,6.10^{-3} mol/L$$

$$Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{9, 6.10^{-3}.2, 51.10^{-11}}{3, 98.10^{-4}} = 6,05.10^{-10}.$$

$$pKa = -logKa = -log(6, 05. 10^{-10}) = 9, 2$$

1°) Dispositifs du dosage: Burette graduée, bécher, agitateur magnétique

pH-mètre solution d'acide ascorbique et solution de hydroxyde de sodium

2°) Mode opératoire: le facteur de dilution
$$k = \frac{c_0}{c} = \frac{0.1}{0.02} = 5 \Leftrightarrow v = 5v_0 \Rightarrow on \ préleve \ 20ml$$

37

par la pipette de 20ml on l'introduit dans la fiole de 100ml puis on ajoute de

l'eau jusqu'au trait de fiole.

II-1°) L'équation du dosage est :
$$AH + OH^ A^- + H_2O$$

$$2^{\circ}$$
) a l'équivalence $n_A = n_B \iff C_A V_A = C_B V_{B \in q}$

3°) Les coordonnées du
$$E$$
: d'après la courbe: $V_{B\acute{e}a} = 14ml$ et $p^{H_E} \approx 7$, 6 donc

4°) La valeur du pKa

à la demi-équivalence pKa =pH (graphiquement $\frac{V_{B\acute{e}q}}{2}$ = 7ml alors pH \approx 3,9

$$\Rightarrow pKa = 3.9$$

5°) Calcul la masse m_A :

a l'équivalence
$$n_A = n_B = C_B V_{B\acute{e}g} = 0,02.14.10^{-3} = 2,8.10^{-4} mol$$

$$m_A = n_A$$
. $M_A = 2, 8.10^{-4}$. $176 = 492, 8.10^{-3}$ $g = 492, 8$ m g

<u>III-L'indicateur coloré convenable</u>: On pourrait utiliser le rouge de crésol car sa zone de virage contient le p^{H_E} .

Exercice 16

1°) L'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau :

$$C_6H_5COOH + H_2O \Rightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

$$C = \frac{C_m}{M}$$
; $C : est \ la \ concentration \ molaire \left(\frac{mol}{L}\right)$;

 C_m : est la concentration massique $\left(\frac{g}{L}\right)$ et M est la masse molaire $\left(\frac{g}{mol}\right)$

$$C = \frac{2}{122} = 1,63.10^{-2} mol/L$$

2°) Calcule coefficient d'ionisation. Et la valeur de pKa

$$p^H = -logC_a = -log(1,63.10^{-2}) = 1,78 \neq pH \ donn\'e \ donc \ l'acide \ benzo\"ique$$

est un acide faible
$$\alpha = \frac{10^{pH}}{C_0} = \frac{10^{-3}}{1,63.10^{-2}} = 6,13\%$$

on sait que
$$pKa = pH - log \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 3 - log \frac{6,13.10^{-2}}{(1-6,13.10^{-2})} = 4,18$$

<u>3°) Comparaison</u>: Plus la valeurdu pKa est grande plus l'acide est faible, donc l'acide benzoïque est plus fort que l'acide acétique.

<u>Chapitre 3 : chimie organique</u>

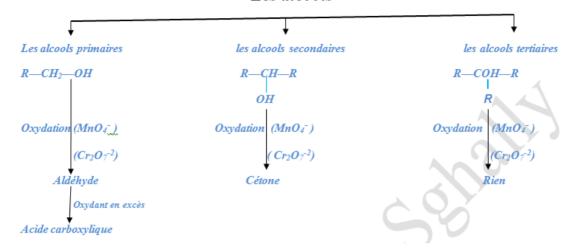
L'essentiel

Les fonctions oxygénées :

Fonction	Forme générale	Formule générale	Nomenclature
alcool	<u>R—OH</u>	$C_nH_{2n+2}O$	alcan-ol
Aldéhyde	$R-C \stackrel{\bigcirc}{\smile}_H$	$C_nH_{2n}O$	alcan-al
cétone	R - C - R	$C_nH_{2n}O$	Alcan-one
Acide carboxylique	$R-C \stackrel{\bigcirc}{-}OH$	$C_nH_{2n}O_2$	Acide alcan - öique
Ester	$R-C \stackrel{\bigcirc}{-} O-R$	$C_nH_{2n}O_2$	Alcanoate d'alkyle
Amine	R—N_	$C_nH_{2n+3}N$	Alcan-amine
amide	$R-C \stackrel{\bigcirc}{\longrightarrow} N \stackrel{\frown}{\swarrow}$	$C_nH_{2n+1}ON$	Alcan-amide
Chlorure d'acyle	R-C C C	$C_nH_{2n-1}OCl$	Chlorure alcan-oyle
Anhydride	$ \begin{array}{ccc} & \bigcirc & \bigcirc \\ & & \\ R - C - O - C - R \end{array} $	$C_nH_{2n-2}O_3$	Anhydride alcanöique



Les alcools



*Identification des aldéhydes et des cétones :

Réactif	Aldéhyde	Cétone
2,4 DNPH	Précipité Jaune	Précipité Jaune
Schiff	Rose	Incolore
Liqueur de Fehling	Rouge	Incolore
Tollons	Dépôt argenté	Incolore

Les dérivées d'acides :

* Chlorure d'acyle:

$$R$$
— $COOH + SOCl_2$ \longrightarrow R — $COCl$ $+ HCl + SO_2$ \longrightarrow R — $COCl$ $+ POCl_3 + HCl$.

*Anhydride d'acide:

$$R - COOH + R - COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} R - CO - CO - R + H_2O.$$

*Esterification et hydrolyse d'un ester

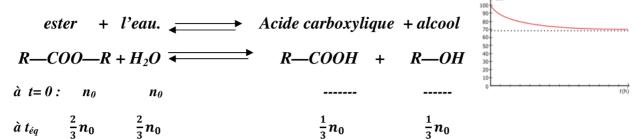
*constant d'équilibre

*Rendement

$$k = \frac{n_{ester.}n_{eau}}{n_{acide.}n_{alcool}}$$

$$ho = rac{n_{ester}}{n^0 de \ l'ester \ si \ la \ réaction \ est \ totale}$$

*Hydrolyse d'ester:



*Stéréo-isomère

Stéréo-isomère de conformation :

La molécule	Représentation spatial	Représentation de Newman		
		Forme décalé	Forme éclipsé	
Ethane C ₂ H ₆	eil H H H	H H H	H H H	

Stéréo-isomère de configuration :

Les formules semi-développées planes sont les mêmes

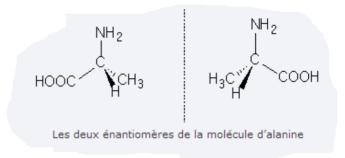
$$CH_3 - CH = CH - CH_3$$
 $CH_3 - CH = CH - CH_3$

$$CH_3$$
 $C = C$ H CH_3 CH_3 H $C = C$ H CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

Les préfixes Z (Zusammen : ensemble) et E (Entgegen : opposés) viennent de l'allemand

L'énantiomère: les énantiomères sont des molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables.

- Molécule chirale : c'est une molécule contient un carbone asymétrique.
- Carbone asymétrique : c'est un carbone lié à quatre groupes d'atomes tous différents.



Exercice 1

Donner les fonctions puis les noms des composés suivants :

- a) CH_3 - CH_2 - $COOCH_3$
- b) CH_3 -CO- CH_2 - CH_3 c) CH_3 -NH- CH_2 - CH_3
- d) CH_3 -COO- CH_2 - $C(CH_3)_3$ e) CH_3 - $CONH_2$
- f) C_2H_5 -COO- C_3H_7

- g) C_2H_5 -COH
- h) CH_3 -CHOH- C_2H_5 i) CH_3 -C $(CH_3)_2$ - CH_2 -COOH
- j) CH_3 - $COHCH_3$ - C_2H_5
- $k) C_2H_5$ -CO- C_3H_7

Exercice 2

Donner les formules semi-développées des composés suivants :

a/ Pentanal; b/ 3-méthylpentanal c/2-méthylpropanal d/chlorométhanal e/hexan-3-one f/3méthylbutan-2-one g/3-éthylpentan-2-one h/acide -2-méthyl butanöique i/acide 2,4 diméthylpentanôique j/acide propanöique k/éthanoate de propyle l/méthanoate de 1méthyl propyle m/N-méthylpropanamine n/N-éthyl-N-méthyl propanamide O/N-méthyle, N-propylbutanamine.

Un amine primaire B contient 23,7% d'azote.

- 1) Ecrire la formule générale des amines primaire puis la formule brute de B.
- 2) Donner les formules semi- développées possibles et leurs noms pour le composé B.
- 3) Pour déterminer la formule d'amine utilisée on fait la réaction entre B et iodure de méthyle on obtient après une série de réaction le triméthylpropylamonium déterminer la formule et le nom d'amine utilisé.



- 1 On mélange 36g de propanol et 36g d'acide éthanoïque.
- 1.1 Ecrire l'équation de la réaction en précisant son nom.
- 1.2 Calculer les nombres de mole n_1 d'alcool et n_2 d'acide mis en présence initialement.
- 2 On suit l'évolution de la composition du mélange, on détermine à divers instants le nombre de moles n d'acide éthanoïque restant. Les résultats sont traduits par la courbe ci-contre
- 2.1Quelle est la composition molaire du mélange à l'équilibre ?
- 2.2 En déduire la valeur K de la constante d'équilibre.
- 3 Calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester à l'instant t=30mn.
- 4 Calculer le temps de demi-réaction.
- 5 On voudrait obtenir 0,56mol d'ester. Dans ce but on ajoute x mole de propan-1-ol au mélange précédemment en équilibre.
- 5.1Calculer x
- 5.2A partir de l'équilibre précédent, on élimine tout l'eau à mesure qu'il se forme. Quelle est la composition du mélange final ?

Exercice 5

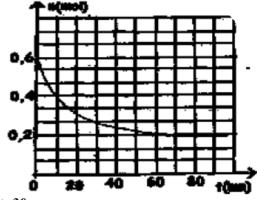
On considère un monoalcool A primaire dont l'oxydation ménagée donne en premier lieu un produit B qui colore le réactif de Schiff puis un produit C qui rougit le tournesol.

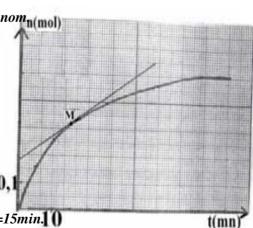
- 1.1 Déterminer la formule brute du monoalcool A sachant que sa masse molaire moléculaire est M=60g/mol.
- 1.2 Ecrire sa formule semi développée et préciser son nom.
- 1.3 Ecrire la formule semi développée du produit C et donner son nom_{n(mol)}

2 Le corps C réagit avec un alcool A' pour donner de l'eau et un corps D de formule brute $C_5H_{10}O_2$.

- 2.1 préciser la nature de la réaction qui a lieu entre C et A'. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- 2.2 Déterminer la formule brute de l'alcool A'; écrire sa formule semi développée et donner son nom ; en déduire la formule semi développée de D et préciser son nom.
- 2.3 Le mélange initial entre C et A' est formé de 0, 75 mol de C et de 0,75 mol de A'. La courbe ci-contre traduit les variations du nombre de mole de D formé au cours du temps.
- 2.3.1 Donner la composition finale du mélange.
- 2.3.2 Définir la vitesse de formation de D et calculer sa valeur à t=15min.

Données: C: 12g/mol; H: 1g/mol; O: 16g/mol.





1 Quels alcools obtient-t-on par hydratation du but-1-ène ? On donnera leur formule semi développée, leur nom et leur classe.

2 En fait il ne se forme pratiquement qu'un seul alcool A lors de cette hydratation.

Cet alcool A est oxydé par l'ion dichromate en milieu acide pour donner un composé B. Ce composé

B réagit avec la 2,4 dinitrophénilhydrazine (DNPH) mais est sans action sur le réactif de Schiff.

2.1 Dans quel but utilise-t-on la DNPH lors de l'étude d'un composé?

Qu'observe-t-on pratiquement lorsque le test est positif.

2.2 Répondre aux mêmes questions pour le réactif de Schiff.

Pourquoi doit-on utiliser successivement ces deux réactifs?

- 2.3 Que peut-on affirmer dans le cas du composé B? Quelle est alors la formule semi développée de l'alcool A?
- 3 On a écrit, en répondant à la première question, la formule d'un autre alcool A' (qui ne se forme qu'à l'état de traces lors de l'hydratation du but-1-ène).

Quels sont les fonctions et les noms des produits organiques obtenus successivement par oxydation ménagée de ce deuxième alcool A' par l'ion dichromate en milieu acide ? Ecrire les équations bilans correspondantes. On donne : $Cr_2O_7^{-2}/Cr^{2+}$

Exercice 7

On possède 5 flacons contenant des produits A, B, C, D et E tous différents.

On ne connait pas les noms de ces cinq produits mais on sait que :

- Chaque produit est un corps pur et sa molécule ne contient que 3 atomes de carbone, des atomes d'hydrogène et d'oxygène.
- La chaine carbonée ne comporte pas de liaison multiple.
- Il y'a deux alcools parmi ces cinq produits.
- 1. On réalise une oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide des produits A et B et on obtient les résultats suivants : A conduit à C ou à D alors que B conduit uniquement à E. Cette expérience est-elle suffisante pour reconnaître les produits A, B, C, D et E ? Justifier.
- 2 Pour plus de précision on ajoute le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) aux composés C, D et E; et on constate que seul le composé C réagit positivement.
- 2.1 Identifier les cinq produits, donner leurs formules semi-développées et leurs noms.
- 2.2 Ecrire les demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction d'oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide qui fait passer le produit A au produit C. Le couple redox mis en jeux dans le dichromate de potassium est $Cr_2O_7^{-2}/Cr^{2+}$
- 3 Le produit B réagit avec l'acide méthanoïque pour donner un composé G et de l'eau.
- 3.1 Ecrire en utilisant les formules semi-développées l'équation de cette réaction. Préciser le nom de G.
- 3.2 Donner les caractéristiques de cette réaction. Comment peut- on augmenter le rendement d'une telle réaction.

Les solutions

Exercice 1

- a- propanoate de méthyl,
- d) éthanoate de 3,3-diméthylbuthyle e) éthanamide
- h) butan-2-ol g) Propanal
- j) 2-méthyl butan-2-ol
- b) butan-2-one
- c) N méthyl éthanamine
- f) propanoate de propyle i) acide 3,3-diméthyl butanöigue
- k) hexan-3-one

Exercice 2

A)
$$CH_3 - (CH_3)_2 - CHO$$

B)
$$C_2H_5 - C(CH_3)H - CH_2 - CHO$$

C)
$$CH_3 - C(CH_3)H - CHO$$

D) (Cl)CHO

E)
$$CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

F) $CH_3 - CO - C(CH_3)H - CH_3$

G)
$$CH_3 - CO - C(C_2H_5)H - CH_2 - CH_3$$

H) $CH_3 - CH_2 - C(CH_3)H - COOH$

I)
$$CH_3 - C(CH_3)H - CH_2 - C(CH_3)H - COOH$$

$$\begin{array}{ll} J) & CH_3 - CH_2 - COOH \\ K) & CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$$

L)
$$HCOO - C(CH_3)H - CH_2 - CH_3$$

$$M) CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

M)
$$CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

N) $CH_3 - CH_2 - CO - N_{CH_3}^{/c_2H_5}$

O)
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N_{CH_3}^{/c_3H_7}$$

Exercice 3

1°) La formule générale des amines $C_nH_{2n+3}N$

$$\frac{Ax}{M} = \frac{P}{100} \iff \frac{14.1}{M} = \frac{23.7}{100} \implies M = \frac{14.100}{23.7} \approx \frac{59g}{mol} \Rightarrow 12n + 2n + 3 + 14 = 59 \implies n = \frac{59 - 17}{14} = 3$$

Donc l'amine est C_3H_9N

2°) Les formules possible sont :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$
 propanamine $CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$ N-méthyl éthanamine

3°) La formule et le nom d'amine utilisé.

$$B + CH_3I \text{ (iodure de méthyl)} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} \text{CH3} \\ \text{Série de réactions} \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \text{CH3} \end{array}}_{\text{CH3}}$$

triméthylpropylamonium

Donc la formule de B est $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ propanamine

$$\frac{1.1^{\circ}) \ L'équation \ de \ la \ réaction}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + CH_3 - COOH} \quad \Rightarrow \quad CH_3 - COO-CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

46

Nom de la réaction est l'estérification

$$\frac{1.2^{\circ}) \ Calcul \ nombre \ desmols}{n_{1} = \frac{m}{M_{C_{3}H_{8}O}} = \frac{36}{60} = 0,6mol \quad n_{2} = \frac{m}{M_{CH_{3}COOH}} = \frac{36}{60} = 0,6mol$$

2.1°) La composition molaire du mélange à l'équilibre

d'prés la courbe la quantité d'acide restant est 0,2mol

CH_3-C	$CH_2 - CH_2 - OH$	$+ CH_3 - COOH$	=	$CH_3 - COO\text{-}CH_2 -$	$-CH_2-CH_3+H_2O$
à t=0	0,6mol	0,6mol			
à $t_{ m \acute{e}}_q$	0,2mol	0,2mol		O, 4mol	0,4mol

2.2°) La valeur
$$k_{\acute{e}q}$$
 de la constante d'équilibre
$$k_{\acute{e}q} = \frac{n_{ester}.\,n_{eau}}{n_{acide}.\,n_{alcool}} = \frac{0,4.\,0,4}{0,2.\,0,2} = 4$$

3°) la vitesse à l'instant t = 30min

La vitesse à l'instant t = 30min

De la courbe on a
$$A(0; 0,4)$$
; $B(60;0,13)$ d'où \Rightarrow $V_t = -\frac{dn}{dt} = -\frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = -\frac{(0.13 - 0.4)}{(60 - 0)} = 4, 5. \, 10^{-3} \, mol/min$

<u>4°) Le temps de demi réaction</u> : $t_{1/2} = 17min$

5.1°) Calcul x

	Alcool +	acide ←	ester +	eau
à t _{éq1}	0,2+x	0,2	0,4	0,4
à t _{éq2}	0,04+x	0,04	0 ,56	0,56

à équilibre Les quantités d'ester et celle d'eau sont augmenter par 0,16mol et les quantités d'acide et d'alcool sont diminuer par 0,16mol

$$k_{\acute{e}q} = \frac{n_{ester}. n_{eau}}{n_{acide}. n_{alcool}} = \frac{(0.56)^2}{(0.04 + x)(0.04)} = 4 \Longrightarrow x = 1.92 mol$$

5.2°) La composition du mélange final?

Si on continue à éliminer l'eau formée, l'équilibre se déplace dans le sens 1 Et la composition du mélange à la fin de la réaction:

$$n_{ester}$$
=0, 6 mol, n_{eau} =0; n_{alcool} =1,92mol n_{acide} =0.

1.1°) La formule générale des alcools est C_nH_{2n+2}O

 $M_{C_nH_{2n+2}0}=60$ g/mol \Rightarrow 12n+2n+2+16=60 \Rightarrow 14n=42 \Rightarrow n = $\frac{42}{14}$ = 3 donc la formule d'alcool A est C_3H_8O

1.2 La formule semi développée et le nom A.

A est un alcool primaire de formule semi développée : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ propanol 1.3 La formule semi développée et le nom C.

Le produit C est $CH_3 - CH_2 - COOH$ acide propanoïque

2.1- la nature de la réaction qui a lieu entre C et A'

La réaction entre C et A' est une réaction d'estérification, ses caractéristiques sont :

Lente - limitée - athermique - réversible

2.2 la formule brute de l'alcool A'

 $L'alcool\ A'$ est: $CH_3 - CH_2 - OH$ éthanol

Le compose D est $CH_3 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_3$ propanoate d'éthyle

2.3.1 La composition finale du mélange est : 0,5mol d'ester ; 0,5mol d'eau ; 0,25mol d'alcool, 0,25mol d'acide

2.3.2 Définition de la vitesse de formation $V_t = \frac{dn_E}{dt} = 93.10^{-4} \text{mol/L}.$

Exercice 6

1 Deux alcools peuvent être obtenus par hydratation du but-1-ène $CH_3-CH_2-CH=CH_2$

- Le butan-1-ol (alcool primaire) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
- Le butan-2-ol (alcool secondaire) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$
- 2.1 L'utilisation de la DNPH lors de l'étude d'un composé permet de mettre en évidence la présence du groupement carbonyle qui se trouve dans les aldéhydes et les cétones. Lorsque le test est positif on observe un précipité jaune.
- 2.2 Le réactif de Schiff permet de distinguer les aldéhydes des cétones

Lorsque ce test est positif on observe une coloration rose. On utilise successivement ces deux réactifs. D'abord avec la DNPH on cherche à mettre en évidence le groupement carbonyle. Si ce test est positif, on fait ensuite le test avec le réactif de Schiff. Si le test de Schiff est positif, on a un aldéhyde, s'il est négatif on a une cétone.

2.3 Le composé B donne un test positif avec la DNPH mais un test négatif avec le réactif de Schiff :il s'agit alors d'une cétone. L'alcool A qui a donné une cétone est un alcool secondaire, il s'agit du butan-2-ol de formule semi -développée : $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$

3 Par oxydation ménagée du butan-1-ol on obtient successivement du butanal (aldéhyde) puis de

l'acide butanöique (acide carboxylique).

• Pour passer du butan-1-ol au butanal, on a la réaction d'oxydoréduction suivante : Soient les demi-équations électroniques :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \implies CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + 2H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2 O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \qquad \qquad \Rightarrow \qquad 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

D'où l'équation bilan :

$$\operatorname{Cr}_2 O_7^{-2} + 8H^+ + 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \Rightarrow 2\operatorname{Cr}^{3+} + 7H_2O + 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$$

Pour passer du butanal à l'acide butanoïque, on a une réaction d'oxydoréduction suivante : Soient les demi-équations électroniques :



$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2O$$
 \rightleftharpoons $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH + 2H^+ + 2e^ \rightleftharpoons$ $2Cr^{3+} + 7H_2O$

D'où l'équation bilan:

$$\operatorname{Cr}_2 O_7^{-2} + 8H^+ + 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 = 2\operatorname{Cr}^{3+} + 4H_2O + 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Exercice 7

1- L'expérience n'est pas suffisante car C et D ne sont pas identifiés.

2.2°) A: alcool (I)
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$$
 propan-1-ol

C: Aldéhyde $CH_3 - CH_2 - CHO$ propanal

D: a-carboxylique $CH_3 - CH_2 - COOH$ a-propanoïque

 $B: alcool(II)CH_3 - CH(OH) - CH_3$ propan-2-ol

 $E: c\'etone~CH_3-CO-CH_3~propanone$

2.2°

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \rightleftharpoons CH_3 - CH_2 - CHO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2Cr_2 O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr_3^{-4} + 7H_2O$$

D'où l'équation bilan:

$$\operatorname{Cr}_2 O_7^{-2} + 8H^+ + 3CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \ \rightleftharpoons \ 2\operatorname{Cr}^{3+} + 7H_2O + 3CH_3 - CH_2 - CHO$$

$$3-1 \ HCOOH + CH_3 - CH(OH) - CH_3 \Rightarrow HCOOCH(CH_3)_2 + H_2O$$

 $G: HCOOCH(CH_3)_2$ méthanoate de méthyléthyle

3-2 Caractéristiques : lente, athermique et limitée. On peut augmenter le rendement de la réaction en remplaçant l'acide par l'un de ses dérivés.

Tableau de matière

Cinétique chimique	<i>03</i>	
Solution des éxercices	09	
Chimie de solution	15	
Solution des éxercices	24	
Chimie Organique	39	
Solution des éxercices	45	
Bibliographie	50	

Bibliographie

Chimie (Terminale C et D).

Série Dima-Dima

Exercices corrigés BORDAS Terminale D.

4ème année secondaire BAC Chimie. (Kounouz Edition).

Clé BAC de Chimie.

Les Sites:

www.chimix.fr

www.devoirat.net

www.ipn.mr

Curriculum vitae

Etat civil:

Nom et prénom : Mohamed Saleck O/ Sghally

Date et lieu de Naissance: 07/11/1973 Nouakchott

Nationalité : Mauritanienne

Contact: 46466374 Adresse électronique: saleksakaly4@gmail.com

Diplôme:

Diplôme de maîtrise en chimie faculté des sciences et technologie.

Les formations :

Formations linguistiques (FLENS)

Session informatique (média max)

Formations gestion de labo (cellule de promotion les matières scientifiques).

Formation sur les mesures de sécurités au labo (lycée adame de Craponne Marseille France).

Langues Parlées et écrites :

-Arabe: très bien; -Français: bien; -Anglais: moyen