

EXERCICES

Exercice N°1 :

Un mélange de volume V contient à l'état d'équilibre dynamique les entités chimiques suivantes :

Entité chimique	HF	$C_2O_4^{2-}$	$HC_2O_4^-$	F^-
Quantité de matière (mol)	10^{-2}	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$

1°/

- a- Donner les couples acide base formés à partir des quatre entités chimiques précédentes.
- b- Ecrire l'équation de la réaction qui met en jeu les deux couples tel que $HC_2O_4^-$ est un réactif.
- c- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.
- d- Classer les deux couples selon la force croissante de leurs bases.

2°/ On ajoute au système en équilibre $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol de $HC_2O_4^-$ à la même température.

- a- Indiquer, en justifiant la réponse, le sens d'évolution spontané de la transformation.
- b- Calculer la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

Exercice N°2 :

On dispose de deux solutions aqueuses d'acides supposés faibles.

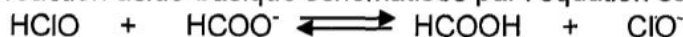
- * (S₁) est une solution d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $pH_1 = 2,85$.
- * (S₂) est une solution d'acide hypochloreux (HClO) de concentration molaire $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $pH_2 = 4,75$.

Les mesures sont effectuées à 25°C, température pour laquelle $pK_{a1} (HCOOH / HCOO^-) = 3,7$.

1°/

- a- Ecrire les équations des réactions de chacun de ces deux acides avec l'eau.
- b- Déterminer les taux d'avancement final (τ_{1f}) et (τ_{2f}) des réactions qui accompagnent la dissolution respectivement des acides HCOOH et HClO dans l'eau.
- c- Comparer la force des acides et leurs bases conjuguées. Justifier la réponse.

2°/ On considère la réaction acido-basique schématisée par l'équation suivante :



La constante d'équilibre relative à cette réaction chimique est $K = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

- a- Retrouver la comparaison de la force des acides et des bases des deux couples. Expliquer.
- b- Exprimer la constante d'équilibre, K, de la réaction en fonction de pK_{a1} et de pK_{a2} du couple $HClO / ClO^-$. Déduire la valeur de pK_{a2} .

3°/ On considère le système formé par les quatre espèces chimiques de concentrations :

$$[ClO^-] = [HCOOH] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HClO] = [HCOO^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

- a- Dans quel sens évolue le système spontanément ? Justifier.
- b- Déterminer la composition du mélange (en mol.L^{-1}) à la fin de la réaction.

Exercice N°3 :

Pour préparer 1 L d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque (S_1), on dissout un volume $V_0 = 5,7 \text{ mL}$ d'acide éthanóïque liquide dans l'eau.

1°/

- a- Déterminer la quantité d'acide éthanóïque, n_A , dissout dans l'eau.
- b- Déduire la concentration molaire, C_A , de l'acide éthanóïque dans la solution (S_1).

On donne : Masse volumique de l'acide éthanóïque : $\rho_{(CH_3COOH)} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$

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

2°/

- a- Dresser le tableau d'avancement correspondant à l'ionisation de l'acide éthanóïque dans l'eau.
 - b- Calculer le taux d'avancement final, τ_f , de la réaction de dissociation ionique de l'acide éthanóïque dans l'eau (on néglige la quantité des ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau). Conclure.
- On donne : $\text{pH de la solution } (S_1) = 2,9$.

3°/ Le tableau suivant regroupe les valeurs des pK_a de deux couples acide base C_1 et C_2 .

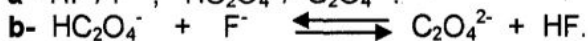
Couple acide/ base	$C_1 : \dots\dots / NH_3$	$C_2 : HCOOH / \dots\dots\dots$
pK_a	$\text{pK}_{a1} = 9,24$	$\text{pK}_{a2} = 3,75$

- a- Déterminer la forme acide du couple C_1 et la forme basique du couple C_2 .
- b- Comparer, en justifiant la réponse, la force des acides de ces deux couples acide/ base.
- c- Ecrire l'équation de la réaction entre les espèces fortes des deux couples.
- d- Exprimer la constante d'équilibre, K , de cette réaction en fonction de pK_{a1} et de pK_{a2} .
Calculer sa valeur.

CORRECTION

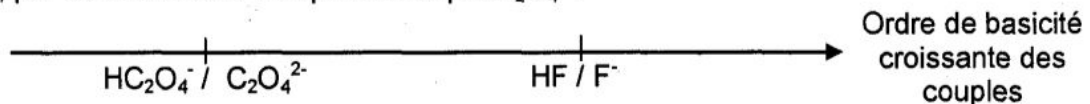
Exercice N°1 :

1°/



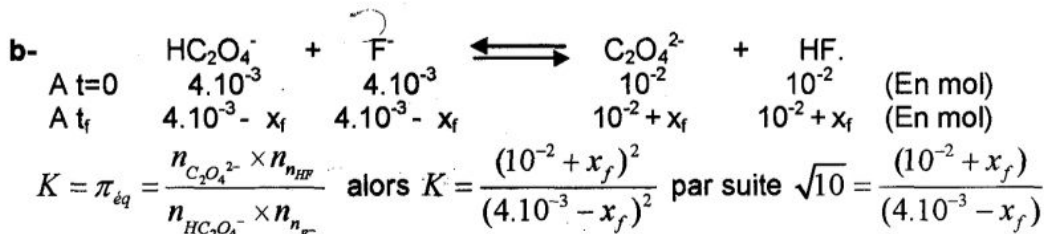
$$\text{c- } K = \pi_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{HF}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{F}^-]} = \frac{\frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{K} \times \frac{n_{\text{HF}}}{K}}{\frac{n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{K} \times \frac{n_{\text{F}^-}}{K}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \times n_{\text{HF}}}{n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} \times n_{\text{F}^-}} \text{ AN : } K = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-3} \times 4 \cdot 10^{-3}} = 10.$$

d- $K = 10 > 1$, alors les espèces figurés dans les réactifs sont plus forts que ceux figurés dans les produits, par suite la base F^- est plus forte que $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



2°/

a- D'après la loi de modération relative aux concentrations, toute augmentation de la concentration de l'un des constituants d'un système en état d'équilibre chimique, à pression et température constante favorise le sens qui tend à diminuer la concentration de ce constituant ; par suite l'ajout de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de HC_2O_4^- au système en équilibre favorise le sens direct.



d'où $0,0026 - 4,16 \times x_f = 0$ on trouve alors $x_f = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

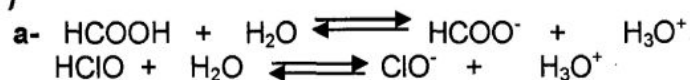
Composition molaire du mélange final :

$$n_{\text{HC}_2\text{O}_4^- / f} = n_{\text{F}^- / f} = 4 \cdot 10^{-3} - x_f \text{ AN : } n_{\text{HC}_2\text{O}_4^- / f} = n_{\text{F}^- / f} = 3,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-} / f} = n_{\text{HF} / f} = 10^{-2} + x_f \text{ AN : } n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-} / f} = n_{\text{HF} / f} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Exercice N°2 :

1°/



$$\text{b- } \tau_{1f} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_1} \text{ AN : } \tau_{1f} = \frac{10^{-2,85}}{10^{-2}} = 0,14. \quad \tau_{2f} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C_2} \text{ AN : } \tau_{2f} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-3}.$$

c- $\tau_{1f} > \tau_{2f}$: $C_1 = C_2$ l'acide HCOOH est plus fort que HClO .

Or le couple acide-base ayant l'acide le plus fort renferme la base la plus faible, alors la base ClO^- est plus forte que HCOO^- .

2°/

a- $K < 1$: Les espèces figurées dans les produits sont plus fortes que celles figurées dans les réactifs donc :

L'acide HCOOH est plus fort que HClO .

La base ClO^- est plus forte que HCOO^- .

$$\text{b- } K = \left(\frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{ClO}^-]}{[\text{HCOO}^-] \times [\text{ClOH}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} \right)_{\text{eq}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$\text{d'où : } K = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pK_{a1}}}$$

$$\text{Calcul de } pK_{a2} : pK_{a2} = pK + pK_{a1}.$$

$$\text{AN : } pK_{a2} = 7,5.$$

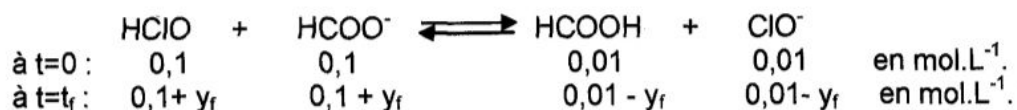
3°/

a-

$$\pi = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{ClO}^-]}{[\text{HCOO}^-] \times [\text{ClOH}]} \text{ AN : } \pi = \frac{0,01^2}{0,1^2} = 10^{-2}.$$

$\pi > K$: Le système évolue spontanément dans le sens inverse.

b-



$$K = \frac{(0,01 - y_f)^2}{(0,1 + y_f)^2} \text{ alors } \sqrt{K} = \frac{(0,01 - y_f)}{(0,1 + y_f)} \text{ par suite } 0,01 - y_f = 1,265 \cdot 10^{-3} + 1,265 \cdot 10^{-2} y_f$$

$$\text{D'où } y_f = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

A l'équilibre, on a : $[\text{HClO}] = [\text{HCOO}^-] = 0,1086 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{ClO}^-] = [\text{HCOOH}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

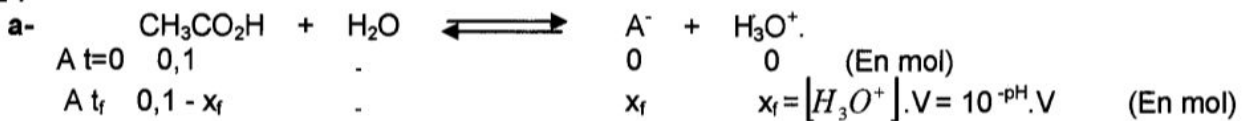
Exercice N°3 :

1°/

$$a- n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A V_0}{M_{CH_3CO_2H}} \text{ .AN: } n_A = \frac{1,05 \times 5,7}{(12 \times 2 + 16 \times 2 + 4)} = 10^{-1} \text{ mol.}$$

$$b- C_A = \frac{n_A}{V} \text{ .AN: } C_A = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

2°/



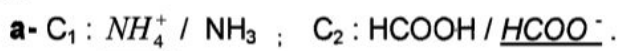
$$b- \tau_f = \frac{x_f}{x_m}.$$

En supposant que la réaction est totale $C_A \cdot V - x \geq 0$ alors $x \leq C_A \cdot V$ d'où $x_m = C_A \cdot V$

$$\text{par suite } \tau_f = \frac{[H_3O^+] V}{C_A V} = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-pH}}{C_A} \text{ .AN: } \tau_f = \frac{10^{-2,9}}{0,1} = 0,012 < 1 \text{ alors l'acide } CH_3CO_2H$$

est un acide faible.

3°/



b- $pK_{a2} > pK_{a1}$. De deux couples acide base celui qui possède le pK_a le plus petit renferme l'acide le plus fort donc l'acide HCOOH est plus fort que NH_4^+ .



$$d- K = \left(\frac{[HCOO^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3][HCOOH]} \right)_{\text{eq}}$$

$$K = \left(\frac{[HCOO^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3][HCOOH]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{[HCOO^-] \times [H_3O^+]}{[HCOOH]} \times \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} \right)_{\text{eq}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$\text{d'où } K = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pK_{a1}}} \text{ AN: } K = \frac{10^{-3,75}}{10^{-9,24}} = 3,09 \cdot 10^5.$$