

Exercice :1

Écrire les équations des réactions suivantes ainsi que les expressions littérales de leurs quotients de réaction.

- Réaction de l'ion argent (couple Ag^+ / Ag) sur le cuivre métallique (couple Cu^{2+} / Cu).
- Réaction des ions oxonium sur l'hydroxyde de zinc **II** { $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ } donnant des ions Zn^{2+} et de l'eau.
- Dissolution de l'hydroxyde de fer **III** { $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ } dans l'eau.
- Réaction du fer métallique (couple Fe^{2+} / Fe) sur le diiode (couple $\text{I}_{2(aq)}$ / I^-).

Exercice :2

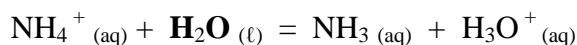
Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide benzoïque sur l'eau est 0,88 à 25 °C dans une solution de concentration $\mathbf{C} = 1,0 \times 10^{-5}$ mol / L.

Quelle est à cette température, la constante de réaction **K** de la réaction de l'acide benzoïque sur l'eau.

Exercice :3

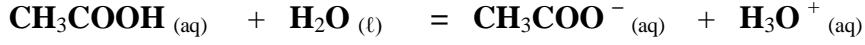
Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $\mathbf{C}_0 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol / L a un **pH** = 5,3 à 25 °C.

- Cette solution est-elle acide ou basique ? Rappeler la définition d'un acide et l'appliquer à l'ion ammonium. Quelle est sa base conjuguée ?
- Calculer la concentration en ions oxonium.
- En déduire le taux d'avancement final de la réaction de l'ion ammonium sur l'eau.
- Calculer la constante de la réaction de l'ion ammonium sur l'eau.



e)- La constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau est égale à $1,78 \times 10^{-5}$.

- Le plus grand taux d'avancement final de la réaction sur l'eau est-il, à la même concentration, celui de l'acide éthanoïque ou celui de l'ion ammonium ?
- Équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.



Exercice :4

I-

On prépare une solution d'acide benzoïque en dissolvant une masse $\mathbf{m} = 1,22$ g d'acide benzoïque (solide blanc) dans de l'eau distillée. On obtient un volume $\mathbf{V} = 2,00$ L de solution, à un $\text{pH} = 3,3$

- 1.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire C de la solution d'acide benzoïque obtenue.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
- 1.3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- 1.4. Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{\max} de la réaction.
- 1.5. Calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

- 1.6. Calculer le taux d'avancement final τ de la réaction.
- 1.7. Donner l'expression du quotient de réaction de la transformation chimique à l'équilibre.
- 1.8. Déterminer une expression de K , constante d'équilibre de la réaction, ne faisant intervenir que la concentration molaire C de la solution d'acide benzoïque et le taux d'avancement final τ de la réaction.
- 1.9. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction.

II

Un volume $V = 50,0$ mL d'une solution aqueuse a été obtenue en apportant une quantité de matière $n_1 = 2,50$ mmol d'acide méthanoïque HCOOH (aq) et une quantité de matière $n_2 = 5,00$ mmol d'éthanoate de sodium $\{\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})\}$.

Dans l'état d'équilibre (état final), à 25°C , la conductivité de la solution vaut $\sigma = 0,973 \text{ S.m}^{-1}$

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit.
- 2.2. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de l'avancement final x_f (dans l'état d'équilibre).
- 2.3. En déduire la valeur de l'avancement final x_f (dans l'état d'équilibre).
- 2.4. Déterminer, à l'état d'équilibre, les valeurs des concentrations des espèces chimiques participant à la réaction.
- 2.5. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction chimique.

Données : Acide benzoïque / ion benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{\text{aq}} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{\text{aq}}^-$

Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g/mol}$

$\lambda_1 = \lambda_{\text{HCO}_2^-} = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_2 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_3 = \lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1 Exercice : 5

1. LA TRANSFORMATION CHIMIQUE ÉTUDIÉE

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

1.1. Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

1.2. Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les deux couples acide/base mis en jeu.

1.3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique.

2. ÉTUDE pH-METRIQUE

Une solution d'acide éthanoïque, de concentration molaire initiale $c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ a un pH de 3,70 à 25°C .

2.1. Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque n_1 .

2.2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction en fonction de n_1 , x_{max} ou x_f . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} . Justifier la réponse.

2.3. Déduire, de la mesure du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque.

Exprimer puis calculer l'avancement final expérimental de la réaction noté x_f

2.4. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1 de la réaction. Vérifier, en posant l'opération,

que τ_1 est égal à $7,4 \cdot 10^{-2}$.

La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse.

2.5.1. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$.

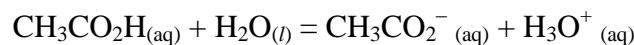
2.5.2. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$. Calculer sa valeur.

2.6. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$.

3. ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

On mesure ensuite, à 25°C , la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le conductimètre indique : $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

On rappelle l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



3.1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.

Donner la relation liant leur concentration molaire.

3.2. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanoate.

3.3. Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales ioniques en fonction de σ , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}$.

Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanoate en mol.m^{-3} , puis en mol.L^{-1}

$$\text{Données: } \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.4. L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes:

Approximation 1: la concentration molaire finale en ions éthanoate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanoïque. Ceci se traduit par l'inégalité: $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{c_2}{50}$

Approximation 2: la concentration molaire finale en acide éthanoïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanoïque: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx c_2$

3.4.1. Comparer les valeurs de c_2 et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (calculée à la question 3.3.). L'approximation n°1 est-elle justifiée?

3.4.2. En supposant que l'approximation n°2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée. Justifier la réponse.

3.4.3. En tenant compte de l'approximation n°2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$.

3.4.4. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression: $\tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{c_2}$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction τ_2 est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$.

4. CONCLUSION: COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations initiales différentes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanoïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Étude pHmétrique	$c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$
Étude conductimétrique	$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_2 \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

4.1. La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanoïque? Justifier la réponse à partir du tableau.

4.2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique? Justifier la réponse à partir du tableau.

4.3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses, une justification est attendue.

Affirmation 1: Plus l'acide est dissocié et plus le taux d'avancement final τ est grand.

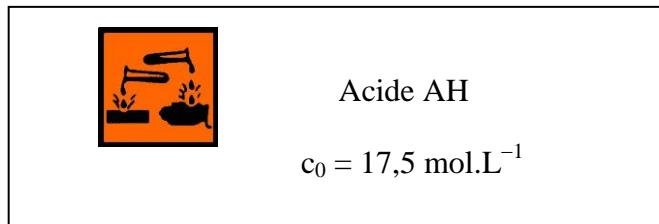
Affirmation 2: Plus la solution d'acide éthanoïque est diluée, moins l'acide est dissocié.

Exercice :6

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un professeur propose à ses élèves de déterminer la valeur du taux d'avancement final d'une transformation en effectuant une mesure pH-métrique et une mesure conductimétrique.

1. Solution de départ

Une solution commerciale, notée S_0 , d'un acide AH porte les indications suivantes :



R36/R38 : Irritant pour la peau et les yeux

R37 : Irritant pour les voies respiratoires

Pour la suite, et tant qu'il n'aura pas été identifié, l'acide contenu dans la bouteille sera noté AH et sa base conjuguée A^- .

1.1. Donner la définition d'une espèce acide au sens de Brönsted.

1.2. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler ce produit ?

2. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure pH-métrique

Dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0 \text{ mL}$, partiellement remplie d'eau distillée, le professeur verse avec précautions $1,00 \text{ mL}$ de la solution S_0 d'acide AH, puis il complète jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est notée S_1 .

2.1. Déterminer la valeur de c_1 , concentration molaire en soluté apporté de la solution S_1 .

2.2. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide AH et l'eau.

2.3. On note x l'avancement de la réaction. Dresser le tableau d'avancement de la réaction, en fonction de c_1 , V , x , x_{max} ou x_f .

2.4. Déterminer la valeur de l'avancement maximal de la réaction noté x_{max} en considérant la transformation comme totale.

Les élèves, après avoir étalonné un pH-mètre, mesurent le pH de la solution S_1 : ils obtiennent $\text{pH} = 3,1$.

2.5. Quelle est la valeur de la concentration finale en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{1,f}$? En déduire la valeur de l'avancement final de la réaction noté x_{1f} .

2.6. La transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau est-elle totale ou limitée ?

Justifier.

2.7. Donner la définition du taux d'avancement final d'une transformation chimique.

2.8. Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_1 , de la transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau.

Sur leur énoncé de TP, les élèves ont à leur disposition quelques valeurs du taux d'avancement final de la réaction d'un acide sur l'eau pour des solutions de même concentration c_1 .

Acide contenu dans la solution	Valeur du taux d'avancement final
Acide méthanoïque HCOOH	0,072
Acide éthanoïque CH_3COOH	0,023
Acide propanoïque $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0,018

2.9. Identifier l'acide contenu dans la solution S_0 .

3. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure conductimétrique

Dans la seconde partie de la séance, le professeur donne une solution aqueuse S_2 de l'acide précédent à la concentration $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les élèves procèdent à une mesure conductimétrique sur un volume V_2 de cette solution : ils trouvent une conductivité de valeur $\sigma_2 = 1,07 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

La réaction support de cette étude est toujours la réaction de l'acide AH sur l'eau écrite à la question 2.2.

On rappelle que la conductivité σ d'une solution s'exprime selon la loi : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

où $[X_i]$ représente la concentration molaire d'une espèce ionique exprimée en mol.m^{-3} et λ_i la conductivité molaire ionique de cette espèce exprimée en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

On donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions suivants : $\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$$\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

3.1. Donner l'expression de la conductivité σ_2 en fonction des concentrations molaires ioniques $[H_3O^+]_{2,f}$ et $[A^-]_{2,f}$. On négligera la contribution des ions hydroxyde $[OH^-]$.

3.2. En déduire l'expression de σ_2 en fonction de la concentration finale en ions oxonium $[H_3O^+]_{2,f}$ dans la solution S_2 et des conductivités molaires ioniques λ_{A^-} et $\lambda_{H_3O^+}$.

3.3. Calculer la valeur de la concentration finale exprimée en mol.L^{-1} en ions oxonium $[H_3O^+]_{2,f}$ dans la solution S_2 .

On admet que le taux d'avancement final τ_2 de la transformation étudiée est donné par l'expression suivante :

$$\tau_2 = \frac{[H_3O^+]_{2,f}}{c_2}.$$

3.4. Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_2 pour la transformation chimique entre l'acide AH et l'eau à la concentration c_2 .

3.5. La valeur de τ_2 est-elle égale ou différente de celle de τ_1 , calculée à la question 2.8. ? Ce résultat était-il prévisible ? Expliquer.