

Exercice :1

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

- a)- Réaction de l'ion argent (couple Ag^+ / Ag) sur le cuivre métallique (couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$).
- b)- Réaction les ions oxonium sur l'hydroxyde de zinc **II** { $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{s})$ } donnant des ions Zn^{2+} et de l'eau.
- c)- Dissolution de l'hydroxyde de fer **III** { $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$ } dans l'eau.
- d)- Réaction du fer métallique (couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$) sur le diiode (couple $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-$).

Exercice :2

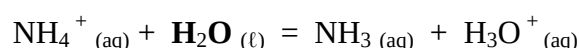
Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide benzoïque sur l'eau est 0,88 à 25 ° C dans une solution de concentration $\text{C} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$.

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

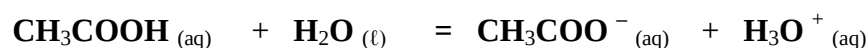
Exercice :3

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

- a)- 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 ?
- b)- Calculer la concentration en ions oxonium.
- c)- En déduire le taux d'avancement final de la réaction de l'ion ammonium sur l'eau.
- d)- 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 $m = 1,22 \text{ g}$ d'acide benzoïque (solide blanc) dans de l'eau distillée. On obtient un volume $V = 2,00 \text{ L}$ de solution, à un **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 $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse a été obtenue en apportant une quantité de matière $n_1 = 2,50 \text{ mmol}$ d'acide méthanoïque $\text{HCOOH}(\text{aq})$ et une quantité de matière $n_2 = 5,00 \text{ mmol}$ 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 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{\text{aq}} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{\text{aq}}^-$

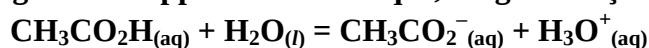
Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g/mol}$

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

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 :



- 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 CH_3CO_2^- (aq).

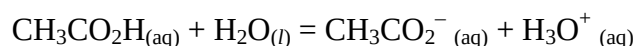
2.5.2. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$. Calculer sa valeur.

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}

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

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 éthanóïque de concentrations initiales différentes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanóïque	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 éthanóïque? 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 éthanóïque 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 :



Acide AH

$c_0 = 17,5 \text{ mol.L}^{-1}$

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 $V = 500,0$ mL, partiellement remplie d'eau distillée, le professeur verse avec précautions 1,00 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 $pH = 3,1$.

- 2.5. Quelle est la valeur de la concentration finale en ions oxonium $[H_3O^+]_{1f}$? 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 CH_3CH_2COOH	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 $[HO^-]$.

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.