

**Exercice :1**

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

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

**Exercice :2**

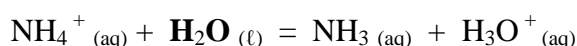
Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide benzoïque sur l'eau est 0,88 à 25 ° C dans une solution de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$ .

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

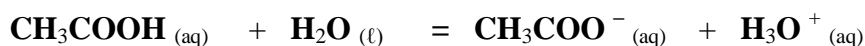
**Exercice :3**

Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentration  $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$  a un  $\text{pH} = 5,3$  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.



- 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  $\text{pH} = 3,3$

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

- 1.6. Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  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  $\tau$  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  $25^\circ \text{C}$ , 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  $\sigma$  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 :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{\text{aq}} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{\text{aq}}^-$

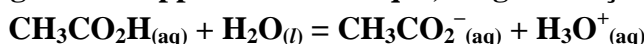
Masse molaire de l'acide benzoïque :  $M = 122 \text{ g/mol}$

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

## 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  $25^\circ \text{C}$ .

- 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  $n_1$ ,  $x_{\text{max}}$  ou  $x_f$ . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté  $x_{\text{max}}$ . 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  $\tau_1$  de la réaction. Vérifier, en posant l'opération,

que  $\tau_1$  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  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (aq).

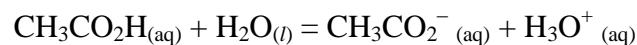
**2.5.2.** Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$ . Calculer sa valeur.

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

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  $\sigma$  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  $\sigma$ ,  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}$ .

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

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

**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  $\tau_2$  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  $\tau$  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 :

	<p>Acide AH</p> <p><math>c_0 = 17,5 \text{ mol.L}^{-1}</math></p>
---	---

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  $\text{pH} = 3,1$ .

- 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  $\tau_1$ , 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 <sub>3</sub> COOH	0,023
Acide propanoïque CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 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  $\sigma$  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  $\text{mol.m}^{-3}$  et  $\lambda_i$  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  $\sigma_2$  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  $\sigma_2$  en fonction de la concentration finale en ions oxonium  $[H_3O^+]_{2,f}$  dans la solution  $S_2$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_{A^-}$  et  $\lambda_{H_3O^+}$ .

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

On admet que le taux d'avancement final  $\tau_2$  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  $\tau_2$  pour la transformation chimique entre l'acide AH et l'eau à la concentration  $c_2$ .

3.5. La valeur de  $\tau_2$  est-elle égale ou différente de celle de  $\tau_1$ , calculée à la question 2.8. ? Ce résultat était-il prévisible ? Expliquer.