

EXERCICE 1

Un bécher contient un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq})$; $\text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹. On ajoute $V_2 = 20$ mL de solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹

On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$, cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

Données :

Couples d'oxydoréduction : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$

Constante d'équilibre de la réaction entre $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et le cuivre $\text{Cu}(\text{s})$: $K = 2,2 \times 10^5$

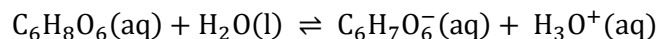
1. Calculer les concentrations initiales en ion cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et en ion argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ dans le mélange.

On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ et un fil d'argent $\text{Ag}(\text{s})$ bien décapés.

2. Écrire l'équation de réaction entre le métal cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ et l'ion argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$.
3. Exprimer le quotient de la réaction Q_r correspondant à la réaction précédente.
4. Calculer la valeur notée $Q_{r,i}$ du quotient de réaction à l'état initial du système.
5. En déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de la réaction.

EXERCICE 2

L'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, dont l'énantiomère L-ascorbique est connu sous le nom de vitamine C, réagit avec l'eau selon l'équation suivante :



La constante d'équilibre de la réaction est égale à $K = 7,9 \times 10^{-5}$ et le pH de la solution avant dissolution du comprimé est égale à $\text{pH} = 7,8$

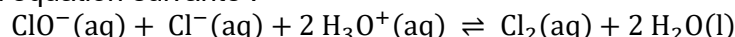
1. Préciser la nature de la réaction.

Un comprimé contenant $3,0 \times 10^{-3}$ mol de vitamine C est dissous dans 200 mL d'eau contenant déjà des ions $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq})$ à la concentration $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq})]_i = 0,10$ mol.L⁻¹.

2. Avant réaction, déterminer la concentration initiale d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$.
3. En déduire le sens d'évolution spontanée de cette réaction.

EXERCICE 3

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$, des ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et des ions sodium $\text{Na}^+(\text{aq})$. Mélangé à une solution acide contenant des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, ce produit ménager peut réagir selon l'équation suivante :

**Données :**

Volume molaire à 20°C sous 1,013 hPa : $V_m = 24$ L.mol⁻¹

Constante d'équilibre : $K = 3,2 \times 10^5$

1. Exprimer le quotient de réaction Q_r .
2. Compte tenu de la constante d'équilibre fournie, et en supposant que tout le dichlore reste en solution, calculer la quantité de matière de dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ formé pour 2,0 g d'ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ réagissant avec des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ en excès.
3. Le dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ en solution passe rapidement dans l'air, ce qui diminue sa concentration en solution. En déduire le sens d'évolution de la réaction.
4. Expliquer le danger à nettoyer ses toilettes en y versant de l'acide chlorhydrique puis de l'eau de Javel.

Type Bac : Aspirine (~ 1h)

L'aspirine peut se présenter sous de multiples formes (comprimés simples ou effervescents, poudre soluble...), chacune renfermant de l'acide acétylsalicylique, principe actif. Par la suite, cet acide est noté AH et l'ion acétylsalicylate A^- .

L'exercice qui suit a pour but d'étudier le comportement de la molécule AH en solution aqueuse. La réaction entre la molécule AH et l'eau modélise la transformation étudiée.

Données:

Conductivités molaires ioniques à 25 °C

Espèces chimiques	H_3O^+	HO^-	A^-
λ en $mS.m^2.mol^{-1}$	35,0	19,9	3,6

Masse molaire moléculaire de l'acide acétylsalicylique AH : $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$

Par dissolution d'une masse précise d'acide acétylsalicylique pur, on prépare un volume $V_S = 500,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique, notée S, de concentration molaire en soluté apporté $c_S = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Étude de la transformation chimique par une mesure de pH

À 25 °C, la mesure du pH de la solution S à l'équilibre donne 2,9.

- 1.1. Déterminer, à l'équilibre, la concentration $[H_3O^+]_{eq}$ en ions oxonium dans la solution S préparée.
- 1.2. L'acide acétylsalicylique AH réagit avec l'eau. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.
- 1.3. Déterminer l'avancement final x_f de la réaction (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système).
- 1.4. Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.
- 1.5. Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction. La transformation étudiée est-elle totale ?

2. Détermination de la constante d'équilibre de la réaction par conductimétrie

À 25 °C, on mesure la conductivité σ de la solution S à l'aide d'un conductimètre. On obtient $\sigma = 44 \text{ mS.m}^{-1}$.

La conductivité de la solution est liée à la concentration des ions par la relation :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-} \cdot [A^-]_{eq} \quad \text{relation (1)}$$

- 2.1. Exprimer l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide AH et l'eau en fonction de σ , des conductivités molaires ioniques utiles et du volume V_S (on pourra s'aider du tableau descriptif de l'évolution du système comme à la question 1.3.).
- 2.2. En déduire la valeur de x_f .
- 2.3. Calculer les concentrations molaires à l'équilibre des espèces AH, A^- et H_3O^+ .
- 2.4. Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction entre l'acide AH et l'eau, puis la calculer.

3. Précision des deux techniques utilisées : pH-métrie et conductimétrie.

Le pH-mètre utilisé donne une valeur de pH précise à 0,1 unité de pH près, et le conductimètre donne une valeur de conductivité précise à 1 mS. m⁻¹ près.

La valeur du pH est donc comprise entre 2,8 et 3,0 et celle de la conductivité entre 43 mS. m⁻¹ et 45 mS. m⁻¹.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de l'avancement final de la réaction calculées pour ces différentes valeurs de pH et de conductivité :

	pH = 2,8	pH = 3,0	$\sigma = 43 \text{ mS. m}^{-1}$	$\sigma = 45 \text{ mS. m}^{-1}$
x_f (en mol)	$7,9 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$

Conclure brièvement sur la précision des deux techniques, sans procéder à un calcul d'erreur relative.

Type Bac : Constante d'équilibre (~ 2h)

1. LA TRANSFORMATION CHIMIQUE ÉTUDIÉE

L'acide éthanoïque CH₃CO₂H, également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

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

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-MÉTRIQUE

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. Donner le tableau d'avancement en fonction de n_1 , x_{max} ou x_f . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} . Justifier la réponse. La réaction est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

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.

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

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

2.5. 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 : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}{}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}{}_{(\text{aq})}$

- 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} .

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

$\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

- 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 $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (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.

	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.