

CM4 – Intro / Quantités / Avancement

Exercice 1 : Paracétamol

Le paracétamol, principe actif de certains médicaments tels que le Doliprane® est obtenu à partir d'anhydride éthanóique (CH₃CO)₂O et de 4-aminophénol H₂N-C₆H₄-OH en solution dans l'acide éthanóique.

1. Au cours d'une séance de travaux pratiques, on utilise une masse m₁ = 3,10 g de 4-aminophénol et un volume V₂ = 4,2mL d'anhydride éthanóique de masse volumique μ₂ = 1,08 g.mL⁻¹. Calculer les quantités de réactifs.
2. Après purification du mélange et séchage, on obtient une masse m₃ = 2,41g de paracétamol HO-C₆H₄-NH-CO-CH₃. Calculer la quantité de paracétamol obtenu.

Exercice 2 : Préparation d'un solution d'ammoniac

L'étiquette d'un flacon commercial contenant une solution d'ammoniac NH₃ comporte les indications suivantes : densité d=0,90, et pourcentage en masse P = 28%.

1. Quel est la concentration molaire du soluté apporté dans cette solution ?
2. Indiquer le mode opératoire pour préparer à partir de la solution commerciale une solution S₁ de volume V₁ = 200,0mL de concentration molaire C₁ = 0,50 mol.L⁻¹.

Exercice 3 : Sel de Mohr

On prépare une solution S₁ de volume V = 200,0mL en dissolvant une masse m = 2,00g de sel de Mohr : un cristal composé de FeSO₄, (NH₄)₂SO₄, 6H₂O dans la quantité d'eau suffisante.

1. Ecrire l'équation de la dissolution du sel de Mohr dans l'eau.
2. Calculer la concentration molaire C de soluté apporté. En déduire les concentrations molaires de tous les ions présents dans la solution.
3. On prélève un volume V₁ = 10,0mL de cette solution. Quelles sont les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes dans ce prélèvement ?

Exercice 4 : Utilisation du titre massique

On prépare une solution S d'iode de potassium (K⁺ + I⁻) de concentration massique t = 8,40 g.L⁻¹ (aussi appelé titre massique)

1. Décrire le mode opératoire pour préparer un volume V = 250,0mL de cette solution.
2. Quelle est la concentration molaire C de cette solution.
3. A l'aide de S, on souhaite préparer un volume V' = 100,0mL d'une solution d'iode de potassium de concentration molaire C' = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹. Décrire le mode opératoire de cette préparation.
4. Quelle masse m' aurait-il fallu dissoudre pour préparer directement cette solution à partir d'iode de potassium solide ? Conclure.

Exercice 5 : Transformation chimique

A la température θ = 25°C, et sous une pression p = 1,01.10⁵ Pa, conditions supposées constantes, on mélange une volume V₁ = 10,0mL de solution d'iode de potassium (K⁺ + I⁻), de concentration molaire C₁ = 8,0.10⁻² mol.L⁻¹ et une volume V₂ = 10,0mL de solution de nitrate de plomb (Pb²⁺ + 2NO₃⁻), de concentration molaire C₂ = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹.

1. Décrire l'état initial du système.
2. Lors du mélange, on observe l'apparition d'un précipité jaune d'iode de plomb.
 - 2.a) Y a-t-il eu transformation chimique ? Si oui, quelles sont les espèces chimiques affectées par cette transformation.
 - 2.b) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
3. Déterminer, à l'aide d'un tableau, l'avancement maximal et le réactif limitant.
4. La transformation étant totale, décrire l'EF du système.

Exercice 6 : Avancement et nombre stoechiométrique

On réalise la combustion complète de l'éthane C₂H₆ dans le dioxygène. Le mélange initial renferme 0,50mol d'éthane et 1,40 mol de dioxygène.

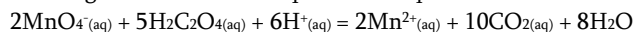
1. Ecrire l'équation bilan de la réaction en utilisant des nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.
2. Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, l'avancement maximal et le réactif limitant.
3. En déduire la composition du système dans l'état final en supposant l'avancement maximal atteint.
4. Répondre aux mêmes questions après avoir écrit l'équation bilan avec le nombre stoechiométrique 1 pour l'éthane.
5. L'avancement dépend-il des nombres stoechiométriques ? Et l'état final du système ?

Exercice 7 : Mélange stoechiométrique

1. Une solution S₀ incolore d'acide oxalique H₂C₂O₄ de volume V₀ = 200,0mL est obtenue en dissolvant dans la quantité suffisante d'eau une masse m₀ = 1,50g de cristaux de formule H₂C₂O₄, 2H₂O. Calculer la concentration molaire C₀ de la solution S₀.

2. On dilue 10 fois la solution S₀ pour obtenir une solution S₁. Quelle est la concentration molaire C₁ de la solution S₁.

3. On prélève un volume V₁ = 10,0mL de solution S₁. On y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis à l'aide d'une burette, un volume V₂ d'une solution violette de permanganate de potassium (K⁺ + MnO₄⁻), de concentration C₂ = 4,00.10⁻³ mol.L⁻¹. L'ion permanganate réagit avec l'acide oxalique selon l'équation :



- 3.a) Déterminer le volume V₂ à ajouter pour que le mélange initial soit stoechiométrique. On suppose que les ions H⁺ ont été introduits en excès.
- 3.b) La transformation étant totale, décrire l'état du système final correspondant. Sachant que les ions Mn²⁺ sont incolores, quelle est la couleur du mélange dans l'EF ?

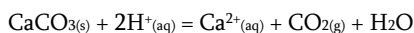
Exercice 8 : Zinc et Sulfate de Cuivre

A la température de 20°C et sous une pression de 1013 hPa, conditions supposées constantes, on introduit dans un bécher un volume $V_1 = 100,0\text{mL}$ de solution bleue de sulfate de cuivre (II), de concentration molaire $C_1 = 0,10\text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute ensuite une masse $m_2 = 1,00\text{g}$ de grenaille de zinc (poudre) et on maintient une agitation.

1. Décrire l'état initial du système.
2. Après plusieurs instants, on observe la décoloration de la solution et l'apparition d'un dépôt rouge sur le zinc.
 - 2.a) L'état du système est-il modifié ?
 - 2.b) Quelle est l'espèce chimique responsable du dépôt rouge ? Pourquoi la solution se décolore-t-elle ?
 - 2.c) Sachant que quelques gouttes d'une solution de soude ajoutées à un prélèvement du mélange final provoquent la formation d'un précipité blanc, quelles sont les espèces chimiques affectées par la transformation chimique ayant eu lieu dans le bécher ?
 - 2.d) Ecrire l'équation de la réaction
3. Déterminer, à l'aide d'un tableau, l'avancement maximal et le réactif limitant.
4. Décrire l'état final du système.

Exercice 9 : Calcaire et acide chlorhydrique

Le calcaire, principalement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 , réagit avec une solution d'acide chlorhydrique selon l'équation :



On introduit dans un flacon de capacité 1,1L, maintenu à 25°C, un volume $V_1 = 100,0\text{mL}$ de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_1 = 0,10\text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute rapidement une masse $m_2 = 0,31\text{g}$ de calcaire et on relie le flacon à un capteur de pression.

1. Etablir un tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant.
2. La pression initiale indiquée par le capteur de pression est égale à la pression atmosphérique $p_0 = 1080\text{ hPa}$. Au cours de la réaction, la pression augmente à cause de la production de gaz. Le capteur indique alors $p = p_0 + p(\text{CO}_2)$, où $p(\text{CO}_2)$ est la pression due au dioxyde de carbone occupant tout le volume offert (pression partielle).
 - 2.a) Exprimer $p(\text{CO}_2)$ en fonction de l'avancement ξ de la réaction.
 - 2.b) Déterminer la pression finale indiquée par le capteur sachant que l'avancement maximal est alors atteint.

On donne la relation entre la pression, le volume, la quantité de matière et la température pour un gaz parfait : $PV = nRT$, où $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est une constante.

Exercice 10 : Combustion complète

La combustion complète d'un volume $V = 1,2\text{L}$ d'un hydrocarbure gazeux C_aH_b dans du dioxygène en excès conduit à la formation de 4,8L de dioxyde de carbone et de 4,5g d'eau. Les volumes sont mesurés dans des conditions où le volume molaire vaut $V_m = 24\text{ L.mol}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Déterminer dans l'état initial la quantité d'hydrocarbure $n_i(\text{C}_a\text{H}_b)$.
3. Déterminer dans l'état final les quantités de dioxyde de carbone $n_f(\text{CO}_2)$ et d'eau $n_f(\text{H}_2\text{O})$.
4. En supposant la transformation totale, rechercher la relation entre $n_i(\text{C}_a\text{H}_b)$ et $n_f(\text{CO}_2)$ et la relation entre $n_i(\text{C}_a\text{H}_b)$ et $n_f(\text{H}_2\text{O})$. En déduire la formule brute de l'hydrocarbure utilisé.
5. Ecrire les formules semi-développées possibles pour cet hydrocarbure et nommer les espèces correspondantes.

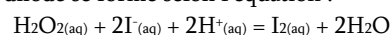
Exercice 11 : Propane et Butane

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire gazeux vaut 24,0 L.mol⁻¹. Un mélange gazeux de volume $V_0 = 6\text{mL}$ contient n_1 mol de propane C_3H_8 et n_2 mol de butane C_4H_{10} .

1. Etablir une relation entre n_1 et n_2 .
2. On réalise la combustion complète de ce mélange dans un excès de dioxygène. Le système dans son état final contient entre autre un volume $V(\text{CO}_2) = 21,6\text{mL}$.
 - 2.a) Ecrire l'équation de combustion du propane, puis celle du butane.
 - 2.b) Etablir une relation entre $n(\text{CO}_2)$, n_1 et n_2 .
3. Calculer n_1 et n_2 .

Exercice 12 : Avancement volumique

On verse dans un bécher un volume $V_1 = 20,0\text{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_1 = 0,20\text{mol.L}^{-1}$. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis un volume $V_2 = 30,0\text{mL}$ d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 0,050\text{ mol.L}^{-1}$. La solution jaunit, puis brunit. En effet, du diiode se forme selon l'équation :



1. Calculer les concentrations des différentes espèces dans le mélange initial, autres que celles des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ supposés introduits en excès avec l'acide sulfurique.
2. Etablir un tableau d'avancement volumique de la réaction (avancement volumique $\xi_V = \xi / V$)
3. La transformation étant totale, déduire de l'étude du tableau la nature du réactif limitant et les concentrations des différentes espèces dans l'état final.

CM4 – Equilibre de Réactions

Exercice 13 : Ecriture du quotient de réaction

Donner pour chacune des équations suivantes l'expression du quotient de réaction.

- $HCO_2H_{(aq)} + NH_{3(aq)} = HCO_2^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$
- $CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3NH_3^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
- $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$
- $2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} = 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$
- $Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} = 2Ag^+_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)}$

Exercice 14 : Expressions du quotient de réaction

1. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant à chacune des équations de réaction données ci-dessous. Les comparer et conclure.

1.a) $2Fe^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)} = 2Fe^{2+}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

1.b) $Fe^{3+}_{(aq)} + \frac{1}{2}Cu_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + \frac{1}{2}Cu^{2+}_{(aq)}$

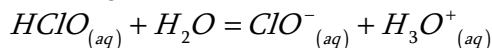
2. Déduire de l'expression du quotient de réaction en solution aqueuse, l'équation de la réaction qui lui est associée :

2.a) $Q_a = \frac{[ClO^-][HCN]}{[HClO][CN^-]}$ 2.b) $Q_b = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}]$

2.c) $Q_c = \frac{[BrO^-][H_3O^+]}{[HBrO]}$

Exercice 15 : Solution aqueuse d'acide hypochloreux

Une solution aqueuse, de volume $V = 250\text{mL}$ a été préparée en dissolvant une quantité $n_0 = 1,5\text{mmol}$ d'acide hypochloreux $HClO$ dans le volume d'eau distillée nécessaire. L'acide hypochloreux réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



- Donner l'expression du quotient de réaction correspondant
- Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial du système ?
- Lorsque le système n'évolue plus, la concentration en ion hypochlorite ClO^- vaut $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la valeur correspondante du quotient de réaction
- Quelle est la valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation ?

Exercice 16 : Constante d'équilibre

Les ions cadmium Cd^{2+} réagissent avec le fer métallique pour donner du cadmium métallique et des ions fer (II) Fe^{2+} selon l'équation : $Cd^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = Cd_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium ($Cd^{2+} + 2Cl^-$), de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lorsque le système n'évolue plus, la concentration en ions fer (II) est égale à $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Donner l'expression de la constante d'équilibre, puis déterminer sa valeur
- On mélange $V_1 = 20\text{mL}$ de la solution de chlorure de cadmium à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2 = 20\text{mL}$ d'une solution de chlorure de fer (II), ($Fe^{2+} + 2Cl^-$) à $C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on y introduit de la poudre de fer et de la grenaille de cadmium (qui sont donc des solides).
 - Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial ?
 - Quelle sera sa valeur lorsqu'il n'évoluera plus ?
 - Déterminer la valeur de l'avancement de réaction dans l'état final.

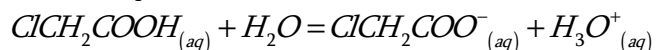
Exercice 17 : Evolutions

L'acide tyocyanique $HSCN$ peut réagir avec les ions periodate IO_4^- pour donner des ions thiocyanate SCN^- et de l'acide periodique HIO_4 .

- Ecrire l'équation de la réaction correspondante
- En déduire l'expression de la constante d'équilibre K qui lui est associée
- Soit un système S_1 tel que $[SCN^-]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HSCN]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $[IO_4^-]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HIO_4]_0 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. Sa composition reste inchangée au cours du temps. Que peut-on en déduire ?
- Et si $[SCN^-]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HSCN]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[IO_4^-]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HIO_4]_0 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, Comment va évoluer spontanément le système ?

Exercice 18 : Taux d'avancement final

L'acide chloroacétique peut réagir avec l'eau selon la réaction d'équation :



- Donner l'expression de la constante d'équilibre
- Lorsqu'on introduit $n_0 = 0,01 \text{ mol}$ d'acide chloroacétique dans de l'eau distillée de façon à obtenir $V_0 = 100\text{mL}$ de solution, l'avancement final de la réaction vaut $\xi_{if} = 1,06 \text{ mmol}$.
 - Donner la composition finale du système
 - En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation
 - Déterminer le taux d'avancement final de la réaction.
- On dilue dix fois, avec de l'eau distillée la solution précédemment obtenue. La concentration en ions chloroacétate vaut alors $[ClCH_2COO^-] = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à l'équilibre.
 - Quel est le volume V de la solution ainsi préparée ?
 - En déduire, pour ce système, l'avancement final de la réaction de l'acide chloroacétique avec l'eau.
 - Quel est le taux d'avancement final correspondant
 - Que peut-on en conclure ?

Exercice 19 : Evolution d'un système

Les ions cobalt (II) peuvent réagir avec le nickel pour donner du cobalt et des ions nickel (II) selon la réaction : $Co^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)} = Co_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)}$, de constante d'équilibre $K = 0,12$ à $25^{\circ}C$.

1. Un système obtenu en introduisant du nickel dans $V_0 = 100mL$ de solution de chlorure de cobalt (II) à $C_0 = 0,01 mol.L^{-1}$ va-t-il évoluer à $25^{\circ}C$? Déterminer la composition finale de la solution. (Etablir un tableau d'avancement).
2. Comment évolue, à $25^{\circ}C$, un système obtenu en mélangeant $V_1 = 100mL$ de la solution de chlorure de cobalt (II) à $C_1 = 0,02 mol.L^{-1}$ avec $V_2 = 10mL$ d'une solution de chlorure de Nickel (II) à $C_2 = 0,01 mol.L^{-1}$ et en introduisant du nickel et du cobalt dans la solution ainsi obtenue ? Déterminer la composition finale de la solution.
3. Et pour le système obtenu en mélangeant, à $25^{\circ}C$, $V_3 = 50mL$ de la solution de chlorure de cobalt (II) à $C_1 = 0,01 mol.L^{-1}$ avec $V_4 = 50mL$ d'une solution de chlorure de Nickel (II) à $C_4 = 0,04 mol.L^{-1}$ et en introduisant du nickel et du cobalt dans la solution ainsi obtenue ?
 - 3.a) Comment évolue le système ?
 - 3.b) Etablir un tableau d'avancement volumique en tenant compte du sens de l'évolution spontanée prévue.
 - 3.c) Déterminer la composition finale de la solution.

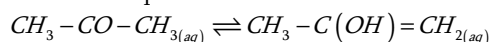
Exercice 20 : Le mercure et ses ions

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le mercure Hg pour donner des ions mercure (I) selon la réaction d'équation : $Hg^{2+}_{(aq)} + Hg_{(l)} = Hg^{+}_{(aq)}$, de constante d'équilibre $K = 91$ à $25^{\circ}C$. Le mercure, seul métal liquide à $25^{\circ}C$, n'est pas soluble dans l'eau.

1. Donner l'expression du quotient de réaction associé à cette équation.
2. Comment évolue, à $25^{\circ}C$, un système obtenu en introduisant du mercure dans le mélange de $V_1 = 10mL$ de la solution de chlorure de mercure (II) ($Hg^{2+} + 2Cl^{-}$), à $C_1 = 0,002 mol.L^{-1}$ avec $V_2 = 40mL$ d'une solution de chlorure de mercure (I) ($Hg^{+} + Cl^{-}$) à $C_2 = 0,001 mol.L^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution.
3. Comment évolue, à $25^{\circ}C$, un système obtenu en introduisant du mercure dans le mélange de $V_3 = 1mL$ de la solution de chlorure de mercure (II) à $C_1 = 0,002 mol.L^{-1}$ avec $V_4 = 100mL$ d'une solution de chlorure de mercure (I) à $C_4 = 0,01 mol.L^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution.

Exercice 21 : Cinétique d'une réaction d'isomérisation

En solution aqueuse, la propanone peut se transformer en propèn-2-ol selon l'équation :



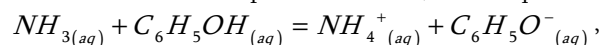
A l'instant initial, on introduit la seule propanone dans de l'eau distillée de façon à ce que sa concentration initiale soit égale à $C_0 = 0,05 mol.L^{-1}$. On suit l'avancement de la réaction au cours du déroulement de la transformation et on obtient les résultats donnés ci-dessous. On note $C_2(t)$ la concentration en propèn-2-ol qui évolue au cours du temps.

$C_2 (mmol.L^{-1})$	0	16	28	34	36	38	39	39	39
t (min)	0	2	5	8	10	15	20	25	30

1. Quel est l'avancement volumique maximal de cette réaction ?
2. Donner l'expression du quotient de réaction de cette réaction
3. Déterminer sa valeur pour $t = 5min$, puis pour $t = 10min$
4. Que remarque-t-on pour l'avancement à $t \geq 20min$? Que peut-on alors dire du système ?
5. Quel est l'avancement final de cette transformation ? En déduire le taux d'avancement final de la transformation.
6. Quel est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction ?

Exercice 22 : Evolution d'un système

L'ammoniac NH_3 réagit avec le phénol C_6H_5OH pour donner des ions ammonium NH_4^{+} et phénolate $C_6H_5O^{-}$, selon l'équation :



de constante d'équilibre $K = 0,16$ à $25^{\circ}C$.

1. A cette température, on mélange $V_1 = 20mL$ d'une solution d'ammoniac à $C_1 = 0,04 mol.L^{-1}$ avec $V_2 = 30mL$ d'une solution de phénol à $C_2 = 0,05 mol.L^{-1}$.
 - 1.a) Comment évolue ce système ?
 - 1.b) Quelle est la valeur de l'avancement volumique à l'équilibre ?
 - 1.c) En déduire la composition finale du système
2. Comment évoluent les deux systèmes chimiques obtenus en mélangeant $V = 10mL$ de chacune des solutions suivantes :
 - 2.a) Ammoniac à $C_1 = 0,04 mol.L^{-1}$, phénol à $C_2 = 0,04 mol.L^{-1}$, chlorure d'ammonium ($NH_4^{+} + Cl^{-}$) à $C_3 = 0,01 mol.L^{-1}$ et phénolate de sodium ($C_6H_5O^{-} + Na^{+}$) à $C_4 = 0,01 mol.L^{-1}$.
 - 2.b) Ammoniac à $C_1 = 0,04 mol.L^{-1}$, phénol à $C_2 = 0,04 mol.L^{-1}$, chlorure d'ammonium ($NH_4^{+} + Cl^{-}$) à $C_3 = 0,10 mol.L^{-1}$ et phénolate de sodium ($C_6H_5O^{-} + Na^{+}$) à $C_4' = 0,10 mol.L^{-1}$.

Exercice 23 : Influence de la dilution sur un équilibre

On étudie la dissociation de deux acides faibles dans l'eau : l'acide acétique CH_3COOH , et l'acide chloroacétique $ClCH_2COOH$, de constante d'équilibre respectives $K_{A1} = 1,8.10^{-5}$ et $K_{A2} = 1,4.10^{-3}$. On souhaite comparer le coefficient de dissociation α de ces deux acides faibles. On rappelle que le coefficient de dissociation est égal au rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initial.

1. Ecrire les réactions de dissociation de ces deux acides faibles dans l'eau.
2. Calculer le coefficient de dissociation α des deux acides pris à une concentration initiale égale à $C_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$.
3. Calculer α pour l'acide acétique pour $C_0 = 10^{-5} mol.L^{-1}$
4. En déduire les réponses aux questions suivantes :
 - 4.a) Quelle précaution faut-il prendre lorsqu'on souhaite comparer la dissociation de 2 acides dans l'eau en tenant compte uniquement de la valeur de la constante pKa ?
 - 4.b) Quelle est l'influence de la dilution sur la dissociation d'un acide faible dans l'eau ?

CM5 – Réactions Acido-basiques

Exercice 24 : Couples acide-base

On considère les réactions d'équations suivantes. Rappeler ce qu'est une réaction acido-basique. Pour chacune de ces équations, dites s'il s'agit bien d'une réaction acido-basique, et si oui, identifier l'espèce acide et l'espèce basique de chaque couple acide-base mis en jeu :

- $CH_3COOH_{(aq)} + NH_3_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$
- $HNO_{2(aq)} + CH_3NH_{2(aq)} = NO_2^-_{(aq)} + CH_3NH_3^+_{(aq)}$
- $Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$
- $CH_3CO_2C_2H_5_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3CO_2^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$
- $HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O$
- $Zn_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2H_2O$
- $BO_2^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = HBO_{2(aq)} + H_2O$
- $HCO_3^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = CO_{2(aq)} + 2H_2O$

Exercice 25 : Rappel des définitions

- Donner la définition d'une solution aqueuse d'acide fort et d'une solution aqueuse de base forte. Citer quelques exemples dans chacun des cas.
- Quel est le pH d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 10^{-2} mol.L⁻¹ ? Et le pH d'une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (acide fort également) à 10^{-2} mol.L⁻¹ ?
- Quel est le PH d'une solution de soude NaOH à 10^{-2} mol.L⁻¹ ?
- Quelle est l'espèce chimique considérée généralement comme étant l'acide le plus fort pouvant exister dans une solution aqueuse ? Même question pour l'espèce basique la plus forte ?
- Définir le pK_A d'un couple acido-basique en solution aqueuse.
- Montrer que l'on peut classer les couples acido-basiques à l'aide de ces pK_A

Exercice 26 : Diméthylamine

- A 25°C, le pH d'une solution S₁ de diméthylamine (CH₃)₂NH de concentration C₁=0,01mol.L⁻¹ vaut pH₁ = 11,4.
 - Quel est l'acide conjugué de la diméthylamine ?
 - Ecrire l'équation de la réaction acido-basique avec l'eau
 - Calculer le taux d'avancement final de cette réaction. La transformation est-elle totale ?
- A la même température, le pH d'une solution S₂ de dyméthylamine de concentration C₂ = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ vaut pH₂ = 9. Calculer le taux d'avancement final τ₂ de la réaction avec l'eau. La transformation est-elle totale ?
- A l'aide des résultats des deux premières questions, préciser le sens dans lequel évolue le taux d'avancement final lorsque la solution de la concentration diminue.

Exercice 27 : Acide nitreux

On considère trois solutions d'acide nitreux HNO₂, de concentration molaire respectives C₁ = 10⁻¹ mol.L⁻¹, C₂ = 10⁻² mol.L⁻¹, C₃ = 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau
- La mesure du pH de ces trois solutions conduit aux valeurs suivantes ; pH₁ = 2,1, pH₂ = 2,7 et pH₃ = 5,0. Calculer dans les trois cas le taux d'avancement final de la transformation.
- Ce taux final dépend-t-il des conditions initiales ? Dans quel cas cette transformation peut-elle être considérée comme totale ?

Exercice 28 : Comportement de 2 acides

- Deux solutions S₁ et S₂ de même concentration C₁ = C₂ = 10⁻² mol.L⁻¹ d'acides HA₁ et HA₂ ont pour pH respectifs pH₁ = 2,9 et pH₂ = 3,44.
 - Lequel des acides est le plus dissocié en solution aqueuse ?
 - Déterminer le taux d'avancement final de ces réactions. Ce résultat est-il en accord avec celui de la question précédente ?
 - Identifier ces acides sachant que l'un est l'acide méthanoïque ($pK_{A1} = pK_A(HCO_2H / HCO_2^-) = 3.75$) alors que l'autre est l'acide propanoïque ($pK_{A2} = pK_A(C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-) = 4.87$)
- Diagrammes de prédominance
 - Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples.
 - L'acide propanoïque et l'ion méthanoate peuvent-ils être simultanément les espèces prédominantes de leur couple ?
- On mélange un volume V₁ = 10mL de solution d'acide propanoïque de concentration C₁ = 0,01 mol.L⁻¹ avec un volume V₂ = V₁ de solution de méthanoate de sodium de même concentration C₂ = C₁.
 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide propanoïque et l'ion méthanoate.
 - La transformation est-elle totale ?
 - A quel pH peut-on s'attendre ?
 - Calculer l'avancement volumique à l'équilibre, calculer le pH de la solution et vérifier la valeur attendue

Exercice 29 : Calcul de pH

On considère une solution d'acide propanoïque C₂H₅COOH de concentration C = 10⁻² mol.L⁻¹ et de pK_A = 4,87.

- Exprimer l'avancement volumique final de sa réaction avec de l'eau, ainsi que le taux de dissociation.
- En déduire le pH de cette solution.

Exercice 30 : Diagramme de prédominance

- Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples :
 - acide nitreux HNO_2 / ion nitrite NO_2^- , $\text{p}K_{A1} = 3,3$
 - ion méthylammonium CH_3NH_3^+ / méthylamine CH_3NH_2 , $\text{p}K_{A2} = 10,7$
- On mélange un volume $V_1 = 50\text{mL}$ de solution d'acide nitreux de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = V_1$ de solution de méthylamine de même concentration $C_2 = C_1$.
 - Les espèces chimiques mises en présence peuvent-elles être simultanément prédominantes ?
 - Ecrire l'équation de la réaction acido-basique associée à la transformation de ce système.
 - Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
- Etablir un tableau d'avancement volumique, puis calculer la valeur de l'avancement volumique dans l'état final. La transformation est-elle totale ?

Exercice 31 : Phosphate d'ammonium

Un volume V de solution de phosphate d'ammonium est préparé en dissolvant 10^{-2} mol de phosphate d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ dans la quantité d'eau nécessaire. On donne $\text{p}K_{A1} = \text{p}K_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{p}K_{A2} = \text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$.

- Tracer sur le même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples mis en jeu. Les ions ammonium et phosphate peuvent-ils être simultanément les espèces prédominantes de leur couple ?
- Déterminer la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'ion ammonium et l'ion phosphate.
- Etablir un tableau d'avancement et déterminer la composition du système à l'état final.
- En déduire la valeur du pH de cette solution.

Exercice 32 : Détermination de K_A

Le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est de 3,5. Calculer la constante d'acidité K_A de cet acide.

Exercice 33 : Détermination de $\text{p}K_A$

On prépare une solution d'acide gluconique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on constate que son pH est égal à 2,5. Quel est le $\text{p}K_A$ de l'acide gluconique déduit de cette observation ? (on pourra noter H^+Glu l'acide gluconique et Glu^- l'ion gluconate)

Exercice 34 : Couples du Soufre

En solution aqueuse, les couples $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$ et $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ ont respectivement pour constante d'acidité $K_1 = 10^{-1,9}$ et $K_2 = 10^{-7}$. Calculer le pH d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de dioxyde de Soufre dissous dans l'eau.

Exercice 35 : Critère d'évolution

On considère un système chimique obtenu en mélangeant un volume $V_1 = 15\text{mL}$ de solution d'acide borique H_3BO_3 de concentration $C_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_2 = 15\text{mL}$ de solution de borate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$), de concentration $C_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_3 = 10\text{mL}$ de solution de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_3 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_4 = 10\text{mL}$ de solution de chlorure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$), de concentration $C_4 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_{A1} = \text{p}K_A(\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-) = 9,2$. $\text{p}K_{A2} = \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2) = 10,7$.

- Ecrire la réaction acido-basique entre l'acide borique et la méthylamine
- Déterminer la valeur du quotient de réaction associée à cette réaction dans l'état initial
- Déterminer la constante d'équilibre associée à cette réaction
- Dans quel sens le système initial va-t-il évoluer spontanément
- Déterminer la composition, en concentration, du système dans l'état d'équilibre.
- En déduire le pH de la solution.

Exercice 36 : Solution de Chlorure d'ammonium

On mélange 200mL d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ avec de la soude à 1 mol.L^{-1} . Donner en justifiant brièvement la réponse, le pH de la solution lors de l'ajout de 0, 1, 2, 3mL de soude. On donne le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_A = 9,2$.

Exercice 37 : pH de l'eau selon la température

Le produit ionique de l'eau vaut $\text{p}K_{e1} = 14,534$ à $t_1 = 10^\circ\text{C}$ et $\text{p}K_{e1} = 13,833$ à $t_2 = 30^\circ\text{C}$. Le pH de l'eau varie avec la température T selon une relation du type $\text{pH} = \frac{A}{T} + B$, A et B étant des constantes, et T en Kelvin. On rappelle la relation $T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

- Calculer le pH de l'eau pure à 50°C .
- Une solution aqueuse de volume $V = 50\text{mL}$ contient $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions hydroxyde. Quel est son pH à 25°C , et à 50°C
- Le pH d'une solution aqueuse est de 5,2 à 50°C . Quelles sont les concentrations en ions oxonium et hydroxyde dans cette solution ?

Exercice 38 : Diagramme de prédominance

On considère l'acide phosphorique de formule H_3PO_4 et de $\text{p}K_A$ successifs : 2,1, 7,2, 12,4. Si l'on dispose d'une concentration initiale $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 7$, préciser les diverses formes phosphatées.

CM5 - Dosage, pH-métrie et Conductimétrie

Exercice 39 : Utilisation de mesures conductimétriques

La conductivité σ_0 d'une solution S_0 d'acide éthanóique de concentration molaire $C_0 = 1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ vaut $46 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau.
2. Calculer les concentrations molaires effectives des ions éthanóate et oxonium.
3. Calculer le taux d'avancement final.
4. Déterminer les valeurs de la constante d'acidité et du pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
5. On dilue la solution 10 fois pour obtenir un volume $V_1 = 100\text{mL}$ de solution S_1 de concentration C_1 .
 - 5.a) Déterminer la nouvelle valeur du taux d'avancement final de la réaction.
 - 5.b) Quelle est la valeur de la conductivité σ_1 de cette solution

Données : conductivités molaires ioniques $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Exo 40 : Titrage colorimétrique et conductimétrique

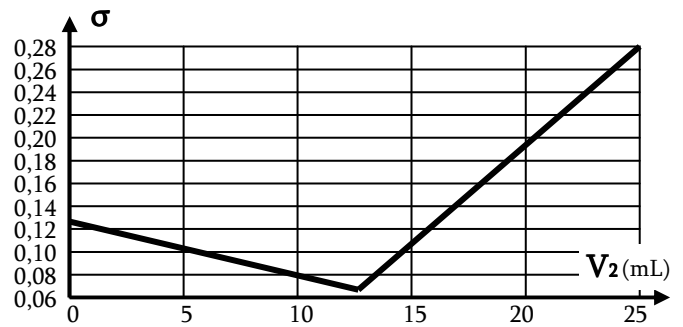
L'hydroxyde de sodium solide est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il fixe facilement la vapeur d'eau présente dans l'air. Toute solution préparée par dissolution de NaOH solide doit donc être étalonnée, puis ajustée, si nécessaire, à la concentration voulue.

I) On mesure la masse $m = 1,08\text{g}$ de dix pastilles de soude, puis on prépare un volume $V = 100,0\text{mL}$ d'une solution-mère S_0 en dissolvant ces pastilles dans le volume d'eau nécessaire. On détermine la concentration de la solution S_0 à l'aide du dosage d'un volume $V_0 = 10,0\text{mL}$ de S_0 par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), de concentration $C_A = 0,200\text{mol.L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT). Le changement de teinte de la solution indiquant le passage par le point d'équivalence a lieu pour un volume V_E de solution d'acide chlorhydrique versé égal à $11,4\text{mL}$.

- I.a) Ecrire l'équation de la réaction, supposée totale, utilisée lors de ce dosage
- I.b) Déterminer la concentration C_0 de la solution S_0
- I.c) Quel est le pourcentage massique de soude dans les dix pastilles de soude ?

II) La solution précédente est diluée de façon à obtenir un volume $V_1 = 1,00\text{L}$ d'une solution S_1 de $C_1 = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- II.a) Quel est le volume de solution S_0 nécessaire pour effectuer cette dilution
- II.b) Afin de vérifier la concentration molaire de la solution S_1 , on réalise le titrage conductimétrique d'un volume $V_1' = 100,0\text{mL}$ de solution S_1 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 4,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux permettent d'obtenir le graphe ci-contre. Comment peut-on interpréter l'évolution de la conductivité avant, puis après l'équivalence ?



II.c) Comment peut-on repérer le point équivalent ? Déterminer le volume équivalent V_{2E} . En déduire la concentration de la solution S_1 . Cette valeur est-elle en accord avec le résultat de la question I.b) ?

Données : conductivités molaires ioniques en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$, $\lambda(\text{Na}^+) = 5,09$, $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$, $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9$.
Masse molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{O})=16$, $M(\text{H})=1$, $M(\text{Na})=23$.

Exercice 41 : Etude du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

1. Etude conductimétrique

Données :

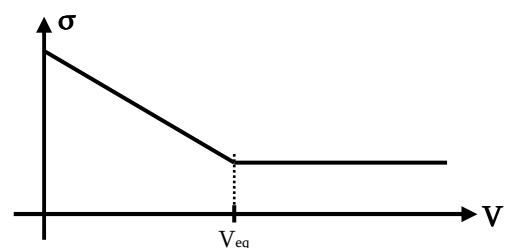
- produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$
- conductivités molaires limites λ° en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

H_3O^+	HO^-	NH_4^+
350.10^{-4}	198.10^{-4}	74.10^{-4}

- 1.a) Calculer la conductivité de l'eau pure
- 1.b) On étudie une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sa conductivité vaut $2,87.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. En déduire le coefficient d'ionisation α de NH_3 dans cette solution, le pH de cette solution et le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

2. Titrage

On titre une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A par une solution d'ammoniac de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On néglige les effets de la dilution dans les calculs (volume ajouté négligeable devant le volume dosé). On verse 50mL de solution d'acide dans un bécher puis on ajoute 250mL d'eau distillée. On verse progressivement la solution d'ammoniac dans celle d'acide et on suit l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume versé. La courbe obtenue a l'allure suivante :



- 2.a) Commenter l'allure de la courbe sans faire de calculs.
- 2.b) Le volume équivalent étant de $21,5\text{mL}$, en déduire C_A et la valeur du pH de la solution à l'équivalence.

Exercice 42 : Méthode de Gran

On réalise le titrage d'un acide faible AH de concentration C_A par de la soude de concentration C_B . On verse V mL de soude pour V_A mL de solution d'acide. On ne néglige pas la dilution (V n'est pas négligeable devant V_A). On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence.

1. Etablir, en précisant l'approximation faite, la relation $hV = K_A(V_{eq} - V)$, où $h = [H_3O^+]$ et où V_{eq} est le volume V à l'équivalence.
2. Proposer une représentation graphique permettant de déterminer V_{eq} et K_A .
3. On dose 50 mL d'acide éthanóïque par de la soude concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. et on obtient les résultats suivants :

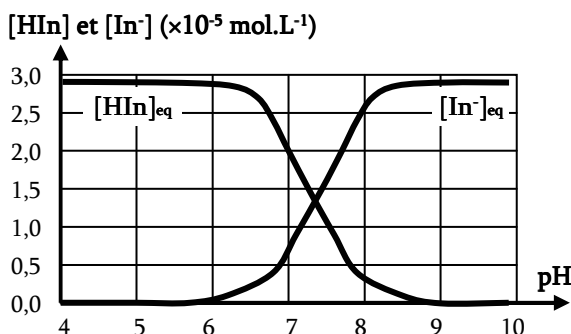
V(mL)	3	9	11	15	19	23	27
pH	3,9	4,5	4,6	4,9	5,3	5,9	10,2

- 3.a) Déterminer graphiquement V_{eq} (méthode des tangentes)
- 3.b) En déduire C_A de l'acide éthanóïque
- 3.c) Calculer la constante d'acidité K_A de cet acide

Exo 43 : Dosage colorimétrique de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique, H_2SO_4 , est un acide pouvant libérer deux protons H^+ . On considérera que les deux acidités sont dosées simultanément par une solution d'hydroxyde de sodium. On verse dans un bécher $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide sulfurique de concentration C_A à déterminer. On dose cette solution par de la soude de concentration $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par le changement de couleur du BBT pour un volume $V_{BE} = 12,0 \text{ mL}$.

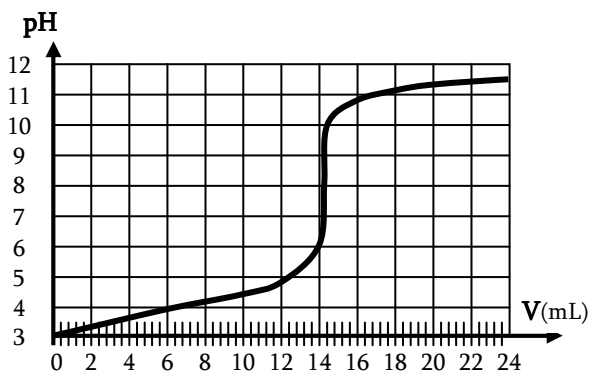
1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage
2. Définir l'équivalence et déterminer la concentration C_A de la solution d'acide sulfurique.
3. Le BBT est une solution d'acide/base noté HIn/In^- . La figure ci-dessus donne les courbes de distribution des deux formes en fonction du pH. Déterminer le pK_A du couple HIn/In^- . Donner un ordre de grandeur du pH à l'équivalence pour que l'indicateur soit approprié.



Exercice 44 : Titrage de la vitamine C

La vitamine C, ou acide ascorbique contient, comme son nom l'indique, une fonction acide carboxylique. On peut donc utiliser la réactivité de cette fonction acide pour titrer une solution de vitamine C. La formule brute de l'acide ascorbique est $C_6H_8O_6$. Pour simplifier, on notera dans la suite le couple acide-base AH/A^- .

1. Ecrire la réaction entre l'acide ascorbique HA et l'hydroxyde de sodium (on ne tiendra compte que des ions hydroxyde HO^-)
2. On fait réagir $V_B = 5,0 \text{ mL}$ de soude à $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de vitamine C à $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est de 3,6.
 - 2.a) Déterminer la concentration en ions oxonium H_3O^+ de la solution obtenue. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- .
 - 2.b) Grâce à un tableau d'avancement, déterminer l'avancement final et le taux d'avancement de la réaction.
 - 2.c) La réaction considérée peut-elle être utilisée pour titrer la solution d'acide ascorbique ?
3. On dissout un comprimé de vitamine C dans de l'eau distillée afin de former $V_1 = 200 \text{ mL}$ de solution appelée (S). On prélève $10,0 \text{ mL}$ de (S) que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie, on obtient la courbe suivante :



- 3.a) Définir l'équivalence. Comment la repérer sur la courbe de pH ?
- 3.b) Déterminer la concentration de la solution (S) en acide ascorbique
- 3.c) En déduire la masse contenue dans un comprimé de vitamine C. Comparer à l'indication « 500mg » indiquée sur la boîte.

SOLUTION des EXERCICES – CM4 / CM5 – Feuille 1/4

CM4 – Intro / Quantités / Avancement

Exercice 1 : Paracétamol

- $n(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}) = m_1 / M(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}) = 28,4 \text{ mmol}$
Car $M(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}) = 7M(\text{H}) + M(\text{N}) + 6M(\text{C}) + M(\text{O}) \dots$
 $n((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = m_2 / M((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = \mu_2 V_2 / M = 44 \text{ mmol}$
- $n(\text{paracétamol}) = m_3 / M(\text{paracétamol}) = 16,0 \text{ mmol}$

Exercice 2 : Solution d'ammoniac

- $m_{\text{sol}} = \mu_{\text{sol}} \times V = d \times \mu_{\text{eau}} \times V$ avec $\begin{cases} \mu & \text{les masses volumiques} \\ d & \text{la densité de la solution} \\ \text{"sol"} & \text{désigne la solution...} \end{cases}$

Et la masse de NH_3 : $m(\text{NH}_3) = P \times m_{\text{sol}} = P \times d \times \mu_{\text{eau}} \times V$
Concentration : $C = n(\text{NH}_3) / V = m(\text{NH}_3) / (M(\text{NH}_3) \times V)$
Ainsi : $C = P \times d \times \mu_{\text{eau}} / M(\text{NH}_3) = 15 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Facteur de dilution entre S_0 et S_1 : $F = C/C_1 = 30$, mais on a aussi $F = V_{\text{total}} / V_{\text{à prélever}} = \text{donc } V_{\text{à prélever}} = V_{\text{total}} / F = 6,7 \text{ mL}$.
On doit donc prélever 6,7 mL à l'aide d'une pipette graduée, pour compléter à 200,0 mL dans une fiole jaugée.

Exercice 3 : Sel de Mohr

- Dissolution : tous les ions se dispersent
 $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$
- $C = n/V = m/(M \times V)$ avec $M = \Sigma M = 392 \text{ g.mol}^{-1}$
Donc $C = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
Ainsi : $[\text{Fe}^{2+}] = C$, et $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{NH}_4^+] = 2C$
Et toujours dans l'eau $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.
Avec un volume 10 mL, c'est-à-dire 1/100 de L
 $n(\text{Fe}^{2+}) = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{NH}_4^+) = 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

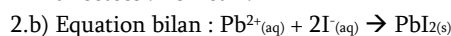
Exercice 4 : Titre massique

- Titre massique $t = m/V_{\text{solution}}$, $\rightarrow m = t \times V_{\text{solution}} = 2,10 \text{ g}$.
Pour réaliser cette solution, on prend une fiole jaugée de 250 mL, on la remplit au 3/4 d'eau distillée, on y dissout 2,10 g pesés précisément d'iodure de potassium (KI) et on complète jusqu'au trait de jauge à 250,0 mL exactement.
 $n((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = m_2 / M((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = \mu_2 V_2 / M = 44 \text{ mmol}$
- Concentration molaire : C en mol.L^{-1} , On a $t = C \times M(\text{KI})$, ce qui donne $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On veut une solution diluée d'un facteur $F = C/C' = 50 = V/V'$, donc il faut prélever 2,0 mL de la solution S, et compléter à 100 mL dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée.
- Il aurait fallu une quantité $n' = C' \times V' = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, ce qui correspond à une masse $M' = n' \times M(\text{KI}) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. Il faut disposer d'une balance pesant les milligrammes...

Exercice 5 : Transformation chimique

- Etat initial : $\begin{cases} n(I^-) = n(K^+) = C_1 \cdot V_1 = 0,80 \text{ mmol} \\ n(\text{NO}_3^-) = 2C_2 \cdot V_2 = 1,0 \text{ mmol} \\ n(\text{Pb}^{2+}) = C_2 \cdot V_2 = 0,5 \text{ mmol} \end{cases}$

- Précipité jaune d'iodure de plomb : $(\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-)$.
- a) Oui, il y a transformation chimique, car une espèce nouvelle est apparue (le précipité = solide). Espèces affectées : Pb^{2+} et I^- .



- Tab d'avancement : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{PbI}_2(\text{s})$
- | | | | |
|-----------|----------------|-----------------|-------|
| EI(mmol) | 0,50 | 0,80 | 0 |
| à t(mmol) | $0,50 - \xi$ | $0,80 - 2\xi$ | ξ |
| EF(mmol) | $0,50 - \xi_f$ | $0,80 - 2\xi_f$ | ξ |

Si Pb^{2+} est le réactif limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 0,50 \text{ mmol}$

Si I^- est le réactif limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 0,40 \text{ mmol}$

C'est donc le I^- qui est limitant... et $\xi_{\text{max}} = 0,40 \text{ mmol}$

- Transfo totale : $\begin{cases} n_f(I^-) = 0 \\ n_f(K^+) = n_i(K^+) = 0,80 \text{ mmol} \\ n_f(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{NO}_3^-) = 1,0 \text{ mmol} \\ n_f(\text{Pb}^{2+}) = 0,10 \text{ mmol} \\ n_f(\text{PbI}_2) = 0,40 \text{ mmol} \end{cases}$

Exercice 6 : Avancement et nombre stoechiométrique

- Equation : $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- EI(mmol) 0,50 1,40 0 0
à t(mmol) $0,50 - 2\xi$ $1,40 - 7\xi$ 4ξ 6ξ
EF(mmol) $0,50 - 2\xi_f$ $1,40 - 7\xi_f$ 4ξ 6ξ

Avancement maximal :

Si C_2H_6 limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 0,50/2 = 0,25 \text{ mol}$

Si O_2 limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 1,40/7 = 0,20 \text{ mol}$

\rightarrow Avancement max : $\xi_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol}$, O_2 limitant

- Composition finale : $\begin{cases} n_f(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,10 \text{ mol} \\ n_f(\text{O}_2) = 0 \\ n_f(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol} \\ n_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \text{ mol} \end{cases}$

- Equation : $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- EI(mmol) 0,50 1,40 0 0
à t(mmol) $0,50 - \xi$ $1,40 - 7/2\xi$ 2ξ 3ξ

Si C_2H_6 limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 0,50/1 = 0,50 \text{ mol}$

Si O_2 limitant, alors $\xi_f = n_0/\alpha = 1,40/3,5 = 0,40 \text{ mol}$

\rightarrow Avancement max : $\xi_{\text{max}} = 0,40 \text{ mol}$, O_2 limitant

- Même composition finale : $\begin{cases} n_f(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,10 \text{ mol} \\ n_f(\text{O}_2) = 0 \\ n_f(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol} \\ n_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \text{ mol} \end{cases}$

- L'avancement DEPEND des nombres stoechiométriques ?
Mais l'état final N'EN DEPEND PAS

Exercice 7 : Mélange stoechiométrique

- Concentration $C_0 = m / (M \times V) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dilution 10 fois $\rightarrow C_1 = C_0 / 10 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Proportions stoechiométriques : $\frac{n_i(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n_i(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$
- a) Ainsi : $\frac{C_2 V_2}{2} = \frac{C_1 V_1}{5} \Rightarrow V_2 = \frac{2 C_1 V_1}{5 C_2} = 6,0 \text{ mL}$
- b) Tab d'avancement ... Attention aux coefficients stoechiométriques dans les expressions...

$$\text{EF} : \begin{cases} n_f(MnO_4^-) = n_f(H_2C_2O_4) = 0 \\ \xi_{\max} = 0,012 \text{ mol} \\ n_f(Mn^{2+}) = 0,024 \text{ mmol} \\ n_f(CO_2) = 0,12 \text{ mmol} \end{cases}$$

L'eau et le H^+ sont tous les deux en excès.
Couleur finale : INCOLORE, car aucuns ions colorés présents.

Exercice 8 : Zinc et Sulfate de Cuivre

$$1. \text{ EI} : \begin{cases} n_i(Cu^{2+}) = n_i(SO_4^{2-}) = C_1 \cdot V_1 = 10 \text{ mmol} \\ n_i(Zn_{(s)}) = \frac{m_2}{M(Zn)} = 15,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

2. Réaction

- 2.a) Oui, état modifié, car décoloration et dépôt.
2.b) Dépôt rouge \rightarrow Cuivre qui se solidifie, donc disparaît de la solution qui se décolore. ($Cu_{(s)}$ solide \rightarrow rouge, alors que le $Cu_{(aq)}$ hydraté est bleu)
2.c) On observe une réaction avec le HO^- , qui est un anion, (Na^+ toujours spectateur), ce qui signifie qu'il y a forcément un cation dans la solution, cela ne peut pas être le Cu^{2+} qui a disparu, ni le SO_4^{2-} , qui est négatif (anion), donc il y a forcément du Zn^{2+} . Le précipité est donc du $Zn(OH)_2 =$ Hydroxyde de Zinc.

2.d) Réaction : $Cu^{2+(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+(aq)} + Cu_{(s)}$
Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction (voir CM6)

3. Tableau d'avancement :

Réaction :	$Cu^{2+(aq)}$	+	$Zn_{(s)}$	\rightarrow	$Zn^{2+(aq)}$	+	$Cu_{(s)}$
EI (mmol)	10		15,3		0		0
Etat final	$10 - \xi_f$		$15,3 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f
Transfo totale :	Avancement max = $\xi_{\max} = \xi_f = 10 \text{ mmol}$.						
Réactif limitant =	Cu^{2+} , qui a entièrement disparu...						

$$4. \text{ EF} : \begin{cases} n_f(Cu^{2+}) = 0 \text{ mmol} \\ n_f(SO_4^{2-}) = n_f(SO_4^{2-}) = 10 \text{ mmol} \\ n_f(Zn^{2+}) = n_f(Cu) = \xi_{\max} = 10 \text{ mmol} \\ n_f(Zn_{(s)}) = n_i(Zn_{(s)}) - \xi_{\max} = 5,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

Exercice 9 : Calcaire et acide chlorhydrique

1. Tableau d'avancement :

Réaction :	$CaCO_{3(s)}$	+	$2H_3O^+(aq)$	\rightarrow	$Ca^{2+(aq)}$	+	$CO_{2(g)}$	+	H_2O
EI (mmol)	3,1		10		0		0		excès
Etat final	$3,1 - \xi_f$		$10 - 2\xi_f$		ξ_f		ξ_f		excès
Si $CaCO_{3(s)}$ limitant, alors	$\xi_{\max} = 3,1 \text{ mmol}$								
Si $H_3O^+(aq)$ limitant, alors	$\xi_{\max} = 5 \text{ mmol}$								
Réactif vraiment limitant =	$CaCO_{3(s)}$								

2. La pression initiale indiquée par le capteur de pression est égale à la pression atmosphérique $p_0 = 1080 \text{ hPa}$. Au cours de la réaction, la pression augmente à cause de la production de gaz. Le capteur indique alors $p = p_0 + p(CO_2)$, où $p(CO_2)$ est la pression due au dioxyde de carbone occupant tout le volume offert (pression partielle).

- 2.a) Exprimer $p(CO_2) = \xi \cdot R \cdot T / V_{\text{gaz}}$, avec $V_{\text{gaz}} = 1 \text{ L}$.
2.b) Pression finale : $p_f(CO_2) = \xi_{\max} \cdot R \cdot T / V_{\text{gaz}} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$
Le capteur indique alors $p_f = p_0 + p_f(CO_2) = 1157 \text{ hPa}$.

Exercice 10 : Combustion complète

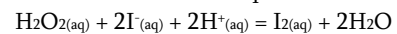
- Réaction : $C_aH_b(g) + (a+b/2) \cdot O_2(g) = a \cdot CO_2(g) + b/2 \cdot H_2O(g)$
- Etat initial : $n_i(C_aH_b) = V(C_aH_b) / V_m = 0,050 \text{ mol}$.
- Etat final : $n_f(CO_2) = V(CO_2) / V_m = 0,20 \text{ mol}$.
Eau : $n_f(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 0,25 \text{ mol}$.
- Transfo totale : $n_f(CO_2) = a \times n_i(C_aH_b)$ et $n_f(H_2O) = b/2 \times n_i(C_aH_b)$,
Ainsi, on obtient $a = 4$ et $b = 10 \rightarrow$ Hydrocarbure : C_4H_{10} .
- 2 formules possibles : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$: butane
Ou alors le méthyl-propane : $CH_3-CH-CH_3$
|
 CH_3

Exercice 11 : Propane et Butane

- On a $n_{\text{total}} = n_1 + n_2 = V_0 / V_m = 0,25 \text{ mol}$.
- Etat final : $V(CO_2) = 21,6 \text{ mL}$.
2.a) Equations : Propane $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
Butane : $C_4H_{10} + 13/2 O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
2.b) On obtient $n(CO_2) = V(CO_2) / V_m = 0,90 \text{ mmol}$
Mais $n(CO_2) = n_1(CO_2) + n_2(CO_2) = 3n_1 + 4n_2$.
- On a le système : $\begin{cases} n_{\text{total}} = n_1 + n_2 = 0,25 \text{ mmol} \\ n(CO_2) = 3n_1 + 4n_2 = 0,90 \text{ mmol} \end{cases}$
Ce qui donne $n_1 = 0,10 \text{ mmol}$ et $n_2 = 0,15 \text{ mmol}$.

Exercice 12 : Avancement volumique

On verse dans un bécher un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis un volume $V_2 = 30,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution jaunit, puis brunit. En effet, du diiode se forme selon l'équation :



$$1. \text{ EI} : \begin{cases} [I^-]_i = [K^+]_i = \frac{n_i(I^-)}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 80 \text{ mmol.L}^{-1} \\ [H_2O_2]_i = \frac{n_i(H_2O_2)}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 30 \text{ mmol.L}^{-1} \end{cases}$$

2. Tab d'avancement volumique :

Réaction :	$H_2O_{2(aq)}$	+	$2I^-_{(aq)}$	+	$2H^+_{(aq)}$	=	$I_{2(aq)}$	+	$2H_2O$
EI (mmol.L ⁻¹)	30		80		excès		0		excès
à t (mmol.L ⁻¹)	$30 - \xi_{vf}$		$80 - 2\xi_{vf}$		excès		ξ_{vf}		excès
EF (mmol.L ⁻¹)	$30 - \xi_{vf}$		$80 - 2\xi_{vf}$		excès		ξ_{vf}		excès

3. Transfo totale :

Si H_2O_2 limitant, alors $\xi_{vf} = 30 \text{ mmol.L}^{-1}$. \rightarrow Limitant
Si I^- limitant, alors $\xi_{vf} = 40 \text{ mmol.L}^{-1}$,

$$\text{EF} : \begin{cases} [K^+]_f = [K^+]_i = 80 \text{ mmol.L}^{-1} \\ [I^-]_f = [I^-]_i - 2\xi_{\max} = 20 \text{ mmol.L}^{-1} \\ [I_2]_f = \xi_{\max} = 30 \text{ mmol.L}^{-1} \\ [H_2O_2]_f = 0 \end{cases}$$

SOLUTION des EXERCICES – CM4 / CM5 – Feuille 2/4

CM4 – Equilibre de réaction

Exercice 13 : Ecriture du quotient de réaction

$$1. Q = \frac{[HCO_2^-][NH_4^+]}{[HCO_2H][NH_3]} \quad 2. Q = \frac{[CH_3NH_3^+][HO^-]}{[CH_3NH_2]}$$

$$3. Q = \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2[I_2]} \quad 4. Q = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$5. Q = [Ag^+]^2[HO^-]^2$$

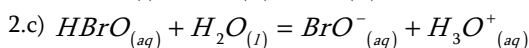
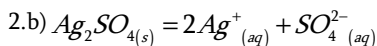
Exercice 14 : Expressions du quotient de réaction

1. Quotients de réaction → Dépend de l'écriture choisie

$$Q_a = \frac{[Cu^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}, \text{ et } Q_b = \sqrt{Q_a}, \text{ mais c'est}$$

normal car les quantités interviennent en se multipliant dans le quotient de réaction. 2 fois plus de quantité → Quotient au carré...

2. On assure l'équilibre avec de l'eau ou du solide (tous les deux d'activité 1)



Exercice 15 : Solution aqueuse d'acide hypochloreux

1. Quotient de réaction : $Q = \frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]}$

2. Valeur initiale : $Q(t=0) = 0$

3. On a : $Q = \frac{(\xi_V + 10^{-7})\xi_V}{C_0 - \xi_V}$, avec $C_0 = \frac{n_0}{V} = 6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Vu les quantités finales proposées, on peut négliger :

→ l'autoprotolyse de l'eau : $\xi_V \gg \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

→ La dissociation de l'acide : $\xi_V \ll C_0 = 6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, cela simplifie : $Q_{eq} = \frac{\xi_V^2}{C_0} = \frac{(1,4.10^{-5})^2}{6.10^{-3}} = 3,3.10^{-8}$

Rmq : un calcul sans approximation donnera le même résultat à 3 chiffres significatifs.

4. Constante d'équilibre = valeur de Q à l'équilibre...

Exercice 16 : Constante d'équilibre

1. $K = Q_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = \frac{9,6.10^{-3}}{10^{-2} - 9,6.10^{-3}} = 24$

2.a) EI : $Q_{t=0} = \frac{C_2/2}{C_1/2} = \frac{2.10^{-2}}{10^{-2}} = 2$

2.b) Q tend vers K à l'équilibre : $Q_{t=0} = 2 \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} Q_{eq} = 24$

2.c) A l'équilibre : $Q_{eq} = K = 24 = \frac{C_2/2 + \xi_{VF}}{C_1/2 - \xi_{VF}}$, ce qui donne

$$\xi_{VF} = \frac{KC_1 - C_2}{2(1+K)} = \frac{22.10^{-2}}{50} = 4,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ ou en}$$

$$\text{mol : } \xi_f = \xi_{VF} \times V = 4,4.10^{-3} \times 4.10^{-2} = 1,76.10^{-4} \text{ mol.}$$

Exercice 17 : Evolutions

1. Equation : $HSCN_{(aq)} + IO_4^-(aq) = SCN^-(aq) + HIO_4(aq)$

2. Constante d'équilibre $K = Q_{eq} = \frac{[HIO_4][SCN^-]}{[HSCN][IO_4^-]}$

3. Système déjà à l'équilibre : $Q = Q_{eq} = K = 0,8$

4. $Q = \frac{4.10^{-2} \times 10^{-3}}{5.10^{-2} \times 10^{-2}} = 0,08 = Q < K \rightarrow$ Evolution dans le sens direct (Gauche vers la Droite)

Exercice 18 : Taux d'avancement final

1. Constante d'équilibre : $K = Q_{eq} = \frac{[ClCH_2COO^-][H_3O^+]}{[ClCH_2COOH]}$

2. Premier mélange :

2.a) Composition finale : Tableau d'avancement ...

$$\begin{cases} n_{ClCH_2COOH} = n_0 - \xi_f = 8,94.10^{-3} \text{ mol} \rightarrow [] = 8,94.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{ClCH_2COO^-} = n_{H_3O^+} = \xi_f = 1,06.10^{-3} \text{ mol} \rightarrow [] = 1,06.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

2.b) Cela donne $K = Q_{eq} = \frac{(1,06.10^{-2})^2}{8,94.10^{-2}} = 1,26.10^{-3}$

2.c) Taux d'avancement : $\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = \frac{1,06.10^{-3}}{10^{-2}} = 0,106 = 10,6\%$

3. Second mélange : Dilution 10 fois.

3.a) $V_2 = 10 \times V_1 = 1L$

3.b) Avancement final : $\xi_{2f} = 2,97.10^{-3} \text{ mol}$ (car $V = 1L$)

3.c) Taux d'avancement : $\tau = \frac{\xi_{2f}}{\xi_{max}} = \frac{2,97.10^{-3}}{10^{-2}} = 0,297 = 29,7\%$

3.d) La dilution déplace l'équilibre vers la droite (voir exercice suivant : loi de dilution d'Ostwald)

Exercice 19 : Evolution d'un système

1. $Q_{(t=0)} = 0 < K \rightarrow$ Evolution dans le sens (Gauche → Droite).

Tableau d'avancement : $K = \frac{\xi_{VF}}{C_0 - \xi_{VF}} \rightarrow \xi_{VF} = \frac{KC_0}{1+K}$

Donc $\rightarrow [Ni^{2+}] = \xi_{VF} = 1,07.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $\rightarrow [Co^{2+}] = C_0 - \xi_{VF} = 8,93.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. $Q_{(t=0)} = 0,05 < K \rightarrow$ Evolution dans le sens (Gauche → Droite)

Tableau d'avancement : (Attention aux dilutions)

$$K = \frac{\frac{1}{11}C_2 + \xi_{VF}}{\frac{10}{11}C_1 - \xi_{VF}} \rightarrow \xi_{VF} = \frac{10KC_1 - C_2}{11(K+1)} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = C_2/11 + \xi_{VF} = 0,91 \cdot 10^{-3} + 1,14 \cdot 10^{-3} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$\rightarrow [\text{Co}^{2+}] = 10C_1/11 - \xi_{VF} = 1,82 \cdot 10^{-2} - 1,14 \cdot 10^{-3} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3. $Q_{(t=0)} = 4 > K \rightarrow$ Evolution dans le sens \leftarrow (Droite \rightarrow Gauche)
Tableau d'avancement : (Attention aux dilutions et au ξ)

$$K = \frac{\frac{C_4}{2} - \xi_{VF}}{\frac{C_1}{2} + \xi_{VF}} \rightarrow \xi_{VF} = \frac{C_4 - KC_1}{2(K+1)} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = C_4/2 - \xi_{VF} = 2 \cdot 10^{-2} - 1,73 \cdot 10^{-2} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$\rightarrow [\text{Co}^{2+}] = C_1/2 + \xi_{VF} = 0,5 \cdot 10^{-2} + 1,73 \cdot 10^{-2} = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Exercice 20 : Le mercure et ses ions

1. Quotient de réaction : $Q = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$

2. $\begin{cases} [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{V_1}{V_1+V_2} \cdot C_1 = C_{10} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Hg}^{2+}] = \frac{V_2}{V_1+V_2} \cdot C_2 = C_{20} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \Rightarrow Q = 2 < K$

Le système va évoluer dans le sens Gauche \rightarrow Droite.

Tableau d'avancement ... $K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{C_{20} + \xi_{VF}}{C_{10} - \xi_{VF}}$

$$\xi_{VF} = \frac{KC_{10} - C_{20}}{K+1} = 3,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \begin{cases} [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}} = 11,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

3. $\begin{cases} [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{V_3}{V_3+V_4} \cdot C_1 = C_{30} = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Hg}^{2+}] = \frac{V_4}{V_3+V_4} \cdot C_4 = C_{40} = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \Rightarrow Q = 500 > K$

Le système va évoluer dans le sens Droite \rightarrow Gauche.

Tableau d'avancement ... $K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{C_{40} - \xi_{VF}}{C_{30} + \xi_{VF}}$

$$\xi_{VF} = \frac{C_{40} - KC_{30}}{K+1} = 8,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \begin{cases} [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}} = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

Exercice 21 : Cinétique d'une réaction d'isomérisation

1. Avancement volumique max : Tout réagit $\xi_{\text{max}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Quotient de réaction : $Q = \frac{[\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH}_2]}{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]}$

3. $Q(t=5\text{min}) = 1,3$, $Q(t=10\text{min}) = 2,6$

4. Pour $t \geq 20\text{min}$, on est déjà à l'équilibre : ξ constante

5. Avancement final $\xi_f = 0,039 \text{ mol.L}^{-1}$. Taux final $\tau_f = 0,78$

6. Constante d'équilibre : $K = 3,5$.

Exercice 22 : Evolution d'un système

1. Premier mélange :

1.a) $Q = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{NH}_3][\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = 0 < K$, donc

évolution dans le sens direct \rightarrow (Gauche - Droite)

- 1.b) Tableau d'avancement ...

Avec $\begin{cases} [\text{NH}_3]_{\text{ini}} = \frac{V_1 C_1}{V_1 + V_2} = C_{10} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{ini}} = \frac{V_2 C_2}{V_1 + V_2} = C_{20} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$

$$\Rightarrow K = \frac{\xi_{VF}^2}{(C_{10} - \xi_{VF})(C_{20} - \xi_{VF})}$$

Equation du 2nd ordre à résoudre :

$$(K-1)\xi_{VF}^2 - K(C_{20} + C_{10})\xi_{VF} + KC_{10}C_{20} = 0$$

$$\Delta = (K(C_{20} + C_{10}))^2 - 4(K-1)KC_{10}C_{20} = 3,12 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Ainsi } \xi_{VF} = \frac{K(C_{20} + C_{10}) \pm \sqrt{\Delta}}{2(K-1)} = \frac{0,736 \cdot 10^{-2} \pm 1,77 \cdot 10^{-2}}{-1,68}$$

Une solution satisfaisante (>0) :

$$\xi_{VF} = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{NH}_4^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$$

Et $[\text{NH}_3] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 2.a) $Q = 0,0625 < K$ - évolution dans le sens direct Gauche Droite
2.b) $Q = 6,25 > K$ - évolution dans le sens inverse Droite Gauche

Exercice 23 : Influence de la dilution sur un équilibre

On étudie la dissociation de deux acides faibles dans l'eau : l'acide acétique CH_3COOH , et l'acide chloroacétique ClCH_2COOH , de constante d'équilibre respectives $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ et $K_{A2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$. On souhaite comparer le coefficient de dissociation α de ces deux acides faibles. On rappelle que le coefficient de dissociation est égal au rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initial.

1. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
 $\text{ClCH}_2\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{ClCH}_2\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$

2. Tab d'avancement en négligeant l'autoprotolyse...
 $K_A = \frac{\xi_V^2}{C_0 - \xi_V}$ et $\alpha = \frac{\xi_V}{C_0}$, donc $K_A = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}$

Equation du 2nd degré $\alpha^2 C_0 + K_A \alpha - K_A = 0$

Pour CH_3COOH : on trouve $\alpha = 0,041$

Pour ClCH_2COOH : on trouve $\alpha = 0,31$ (tjrs entre 0 et 1...)

3. Acide acétique, pour $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \alpha = 0,71$

4. Questions

- 4.a) pK_A plus petit $\rightarrow K_A$ plus grand \rightarrow Dissociation plus importante à condition que les concentrations soient les mêmes !!!

- 4.b) Plus l'acide faible est dilué, plus il se dissocie dans l'eau \rightarrow Loi de dilution d'Ostwald, on pourra même considérer un acide faible comme fort si il est très dilué... (jusqu'à infiniment dilué)

SOLUTION des EXERCICES – CM4 / CM5 – Feuille 3/4

CM5 – Réactions acido-basiques

Exercice 24 : Couples acide-base

Réaction acido-basique : Avec transfert de proton H⁺

On écrit toujours les couples Acide / Base (pour les identifier)

- OUI : CH_3COOH / CH_3COO^- et NH_4^+ / NH_3
- OUI : HNO_2 / NO_2^- et $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$
- NON : Pas de transfert de proton, mais d'électron (réaction d'oxydo-réduction... voir Chapitre CM6)
- NON : Pas de transfert de proton, on casse une molécule
- OUI : $HCOOH / HCOO^-$ et H_2O / HO^-
- NON : Transfert d'électron → Oxydo-réduction
- OUI : HBO_2 / BO_2^- et H_3O^+ / H_2O
- OUI : H_3O^+ / H_2O et $CO_2, H_2O / HCO_3^-$

Exercice 25 : Rappel des définitions

- Acide fort : qui se dissocie totalement dans l'eau, exemple :
 - Acide chlorhydrique HCl,
 - Acide sulfurique H₂SO₄,
 - Acide nitrique HNO₃,
 - Acide iodhydrique HI,
 - Acide bromhydrique BrH
 - Acide perchlorique HClO₄

Base forte : Idem – qui se dissocie entièrement dans l'eau :

- Soude (hydroxyde de sodium) NaOH
 - Potasse (hydroxyde de potassium) KOH
 - (Di)hydroxyde de calcium (Ca)₂OH
 - Ion Amidure NH₂⁻ - Ethanol C₂H₅OH - Ion oxyde O²⁻
- HCl à 10⁻² mol.L⁻¹ → Entièrement dissocié $pH = 2$, et du H₂SO₄, on a 2 fois plus de H₃O⁺ → $pH = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = 1,7$
 - Soude à 10⁻² mol.L⁻¹ → Entièrement dissocié Na⁺ + HO⁻,
 $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_e/[HO^-] = pK_e + \log[HO^-] = 12$
 - Acide le plus fort dans l'eau : H₃O⁺, base la plus forte : HO⁻
 - K_A = Constante d'acidité = constante de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau : AH + H₂O = A⁻ + H₃O⁺
 Et ainsi, pK_A = -log(K_A)
 - Pour un acide fort, K_A → +∞. Plus l'acide est faible, plus la valeur de K_A diminue, c'est-à-dire que la valeur de pK_A augmente... donne une bonne classification de la force d'un acide. (et inversement d'une base)

Exercice 27 : Acide nitreux

- Réaction : $HNO_{2(aq)} + H_2O = NO_{2(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$
- En négligeant l'autoprotolyse, on a directement $\xi_V = [H_3O^+]$
 = 10^{-pH}. Ainsi,

$$\begin{cases} \xi_{Vr1} = 10^{-pH_1} = 10^{-2,1} = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ \xi_{Vr2} = 10^{-pH_2} = 10^{-2,7} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ \xi_{Vr3} = 10^{-pH_3} = 10^{-5,0} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$
- Taux de dissociation : $\alpha = \frac{\xi_V}{C} \Rightarrow \begin{cases} \alpha_1 = \xi_{Vr1}/C_1 = 0,079 \\ \alpha_2 = \xi_{Vr2}/C_2 = 0,2 \\ \alpha_3 = \xi_{Vr3}/C_3 = 1 \end{cases}$
- Oui, le taux final dépend des conditions initiales, la transformation peut être considérée totale à forte dilution : Plus la solution est diluée, plus la réaction est déplacée vers la droite → Voir loi de dilution d'Ostwald (exo 11), un acide faible peut même être considéré comme fort à forte dilution

Exercice 26 : Diméthylamine

- Solution S₁ de (CH₃)₂NH C₁=0,01 mol.L⁻¹, pH₁ = 11,4.
 - Acide conjugué : (CH₃)₂NH₂⁺ (Avec un proton en plus)
 - $(CH_3)_2NH_{(aq)} + H_2O = (CH_3)_2NH_{2(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$
 - Si pH = 11,4, $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11,4}} = 10^{-2,6} \text{ mol.L}^{-1}$
 On peut alors négliger l'autoprotolyse (les 10⁻⁷), et ainsi,
 $[(CH_3)_2NH_2^+] = \xi_V = [HO^-] = 10^{-2,6} \text{ mol.L}^{-1}$
 Taux d'avancement final : $\tau = \frac{\xi_{Vf}}{[(CH_3)_2NH]_{ini}} = 10^{-0,6} = 0,25$
- Calcul analogue... $\tau = 1$, réaction totale car acide faible très dilué peut être considéré comme fort (Dilution d'Ostwald)
- τ augmente lorsqu'on dilue plus

Exercice 28 : Comportement de 2 acides

- Comparaison des deux solutions
 - Réaction : HA₁ + H₂O = A₁⁻ + H₃O⁺. → $\xi_V = [H_3O^+] = 10^{-pH}$,
 Donc $\xi_{V1} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et ainsi $\tau_1 = \xi_{V1}/C_1 = 0,126$ (taux)
 Et $\xi_{V2} = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et ainsi $\tau_2 = \xi_{V2}/C_2 = 0,036$ (taux)
 Le plus dissocié est HA₁ (Attention à bien comparer les taux de dissociation qui sont des proportions d'acide dissocié)
 - Le plus dissocié → Le plus fort → pK_A le plus petit, donc HA₁ est l'acide méthanoïque, HA₂ le propanoïque.
- Diagrammes de prédominance
 -
 - Oui, l'acide propanoïque C₂H₅COOH et l'ion méthanoate HCOO⁻ peuvent être simultanément prédominants, pour un pH compris entre 3,75 et 4,87.
- Mélange d'acide propanoïque avec du méthanoate.
 - Réaction dans le sens inverse du gamma sur une échelle de pK_A, donc $K = 10^{-\Delta pK_A} = 10^{-1,12} = 7,59 \cdot 10^{-2}$.
 - Transformation très faible, mais ne peut pas être considérée complètement nulle, car > 10⁻⁴
 - Les espèces vont rester prédominantes, car la réaction va déplacer très légèrement l'équilibre, on peut s'attendre à un pH entre 3,75 et 4,87.
 - Avancement volumique à l'équilibre, obtenu avec un tableau d'avancement : $K = 10^{-1,12} = \frac{\xi_V^2}{(C_1/2 - \xi_V)^2}$
 Donc $\Rightarrow \xi_V = \frac{C_1 \sqrt{K}}{2(1 + \sqrt{K})} = \frac{10^{-2,56}}{2,55} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 Et $pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]} = pK_{A1} + \log \left(\frac{C_1/2 - \xi_V}{\xi_V} \right) = 4,30$
 → On obtient bien ce qui était attendu

Exercice 29 : Calcul de pH

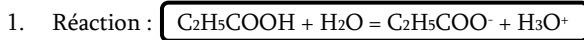


Tableau d'avancement... $K_A = \frac{\xi_V (\xi_V + 10^{-7})}{C - \xi_V} = 10^{-4,87}$

Avec les 2 hypothèses habituelles : $C \gg \xi_V \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$

(acide faiblement dissocié et autoprotolyse négligeable)

Ainsi : $\xi_V \approx \sqrt{K_A C} = \sqrt{10^{-6,87}} = 3,63 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1} = [H_3O^+]$

Taux de dissociation : $\alpha = \frac{\xi_V}{C} = 0,036$ (faiblement dissocié)

2. On en déduit le pH de la solution $pH = 3,44$

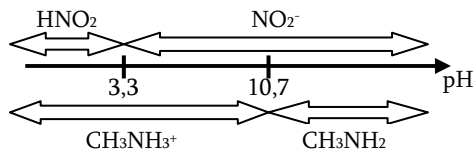
Vérification des hypothèses

→ On a $pH \ll 7$ → $\xi_V \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$ (autoprotolyse)

→ On a $pH \ll pK_A$ → $C \gg \xi_V$ (acide faiblement dissocié)

Exercice 30 : Diagramme de prédominance

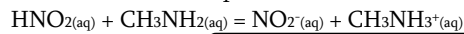
1. Diagramme :



2. Mélange :

2.a) Non, les espèces chimiques ne peuvent pas être simultanément prédominantes.

2.b) Réaction : échelle de pK_A ...



2.c) Réaction favorisée : $K = 10^{+\Delta pK_A} = 10^{7,4} = 2,5 \cdot 10^7$

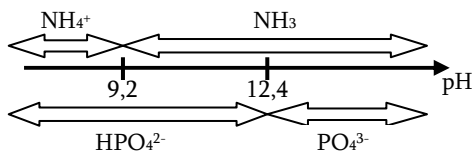
3. Tableau d'avancement volumique en ξ_V ...

A l'état final : $K = \frac{\xi_V^2}{(C_1/2 - \xi_V)^2} = 10^{7,4}$

Et : $\Rightarrow \xi_V = \frac{C_1 \sqrt{K}}{2(1 + \sqrt{K})} = 5 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ → Quasi-totale

Exercice 31 : Phosphate d'ammonium

1. Diagramme de prédominance :



→ Impossible d'avoir l'ammonium NH_4^+ avec le phosphate PO_4^{3-}

2. Réaction : $NH_4^+ + PO_4^{3-} = NH_3 + HPO_4^{2-}$, favorisée car dans le sens du gamma : $K = 10^{+\Delta pK_A} = 10^{3,2}$

3. Tableau d'avancement... attention aux concentrations

initiales : $\begin{cases} C_{01} = [NH_4^+]_0 = \frac{3 \times 10^{-2}}{V} = \frac{n_{01}}{V} \\ C_{02} = [PO_4^{3-}]_0 = \frac{10^{-2}}{V} = \frac{n_{02}}{V} \end{cases}$

Ainsi : $K = 10^{3,2} = \frac{\xi_V^2}{(C_{01} - \xi_V)(C_{02} - \xi_V)} = \frac{\xi_V^2}{(n_{01} - \xi)(n_{02} - \xi)}$

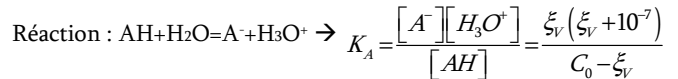
Equation du 2nd degré... $\xi_f = 1,00 \cdot 10^{-2} mol$

Et finalement : $\begin{cases} n_f(NH_4^+) = n_{01} - \xi_f = 2 \times 10^{-2} mol \\ n_f(NH_3) = \xi_f = 10^{-2} mol = n_f(HPO_4^{2-}) \\ n_f(PO_4^{3-}) = n_{02} - \xi_f \approx 0 mol \end{cases}$

4. On en déduit : $pH = pK_A + \log \frac{base}{acide} = 8,9$

(Fonctionne avec les deux couples, mais il nous manque l'information sur la quantité précise de PO_4^{3-} , que l'on pourrait d'ailleurs obtenir avec la valeur du pH...)

Exercice 32 : Détermination de K_A



Avec les 2 hypothèses habituelles : $C_0 \gg \xi_V \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$

(Acide faiblement dissocié et autoprotolyse négligeable)

$\Rightarrow K_A = \frac{\xi_V (\xi_V + 10^{-7})}{C_0 - \xi_V} \approx \frac{\xi_V^2}{C_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0) = 10,1$

Ou dans l'autre sens : $\Rightarrow pK_A = 2pH + \log C_0 = 4,7$

Vérification des hypothèses :

→ On a $pH \ll 7$ → $\xi_V \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$ (autoprotolyse)

→ On a $pH \ll pK_A$ → $C \gg \xi_V$ (acide faiblement dissocié)

Exercice 33 : Détermination de pK_A

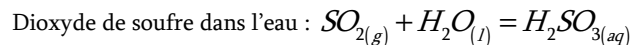
Idem ... Réaction : $HGlu + H_2O = Glu^- + H_3O^+$

Avec les 2 hypothèses habituelles : $C_0 \gg \xi_V \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$

On a : $\Rightarrow pK_A = 2pH + \log C_0 = 4$

Vérification des hypothèses : On a $pH \ll 7$ et $pH \ll pK_A$

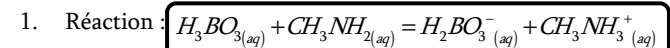
Exercice 34 : Couples du Soufre



Mais le soufre ne reste pas sous la forme acide, il se dissocie selon la réaction $H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Ainsi, $pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0) = 1,45$ (voir exo 21)

Exercice 35 : Critère d'évolution



2. Quotient de réaction $Q_{(t=0)} = \frac{[H_2BO_3^-]_0 [CH_3NH_3^+]_0}{[H_3BO_3]_0 [CH_3NH_2]_0} = 0,818$

3. Constante d'équilibre : $K = 10^{+\Delta pK_A} = 10^{1,5} = 31,6$

4. Evolution spontanée dans le sens direct (Gauche → Droite)

5. Tab d'avancement ... $\begin{cases} [H_3BO_3] = 0,75 mmol.L^{-1} \\ [CH_3NH_2] = 1,45 mmol.L^{-1} \\ [H_2BO_3^-] = 6,15 mmol.L^{-1} \\ [CH_3NH_3^+] = 5,55 mmol.L^{-1} \end{cases}$

6. On en déduit le pH : $pH = pK_A + \log \frac{base}{acide} = 10,1$

(Fonctionne bien évidemment avec les 2 couples en présence)

SOLUTION des EXERCICES – CM4 / CM5 – Feuille 4/4

Exercice 36 : Solution de Chlorure d'ammonium

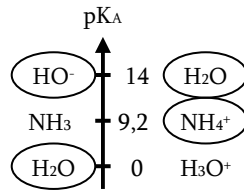
Ajout de NaOH :

→ Réaction $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

→ $K = 10^{+\Delta pK_A} = 10^{4,8}$ totale

→ Fait disparaître le NH_4^+

→ Relation dépendant du cas



V	0mL	1mL	2mL	3mL
n(NH ₄ ⁺)	2.10 ⁻³	1.10 ⁻³	≈ 0	≈ 0
n(NH ₃)	≈ 0	1.10 ⁻³	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³
n(HO ⁻)	≈ 0	≈ 0	≈ 0	1.10 ⁻³
pH	5,5	9,2	10,6	11,7
Cas	a	b	c	d

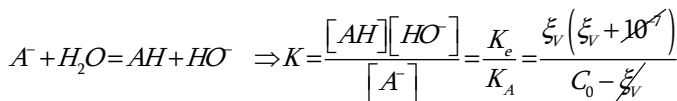
Cas a : Dissociation d'un acide faible

$$\Rightarrow K_A = \frac{\xi_V (\xi_V + 10^{-7})}{C_0 - \xi_V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_A + pC_0) = 5,45$$

Cas b : Deux espèces d'un couple en présence

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 9,2$$

Cas c : Dissociation d'une base faible



$$\text{Ainsi : } \frac{K_e}{K_A} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_0} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{\sqrt{K_e K_A}}{\sqrt{C_0}}$$

$$\text{Et } \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_e + pK_A + \log C_0) = 10,6$$

Cas d : De la soude dans l'eau

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = pK_e + \log [\text{HO}^-] = 11,7$$

Exercice 37 : pH de l'eau selon la température

$$1. \text{ A } 10^\circ\text{C, pour l'eau pure : } \begin{cases} K_{e1} = 10^{-14,534} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{10^{-14,534}} \end{cases}$$

donc $\text{pH}_{10^\circ\text{C}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,267$. de même $\text{pH}_{30^\circ\text{C}} = 6,917$.

$$\text{On identifie A et B } \rightarrow \begin{cases} \text{pH}_{283,15\text{K}} = 7,267 = \frac{A}{283,15} + B \\ \text{pH}_{303,15\text{K}} = 6,917 = \frac{A}{303,15} + B \end{cases}$$

$$\text{Ainsi : } \begin{cases} A = 1504 \\ B = 1,955 \end{cases} \text{ Et } \begin{cases} \text{pH}_{50^\circ\text{C}} = 6,61 \\ \text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 7,00 \end{cases} \text{ OK}$$

On retrouve bien la valeur attendue de $\text{pH} = 7$ pour l'eau neutre à 25°C . Remarque, en salle de TP, à environ 20°C , cela nous donne une valeur plus proche de 7,1.

2. On a $[\text{HO}^-] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,

$$\text{Donc } \text{pH}_{25^\circ\text{C}} = -\log(\text{Ke}/[\text{HO}^-]) = pK_e + \log[\text{HO}^-] = \text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 11,6$$

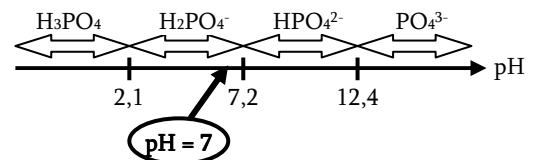
A 50°C , cela donne

$$\text{pH}_{50^\circ\text{C}} = 10,82$$

3. Par déf : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,3.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, et avec le Ke, cela donne $[\text{HO}^-] = \text{Ke}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,7.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 38 : Diagramme de prédominance

Tamponnée à $\text{pH} = 7$: Le pH de la solution est stable autour de 7, en général à l'aide d'autres couples acide-base de pK_A proche de 7



Il y aura essentiellement du H_2PO_4^- et du HPO_4^{2-}

$$\text{Mais on a : } C_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\text{Et } \text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7 = 7,2 + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_0 - [\text{HPO}_4^{2-}]} \right)$$

$$\text{D'où : } \frac{C_0 - [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{0,2} \text{ et } \begin{cases} [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{C_0}{1 + 10^{0,2}} = 0,39 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,61 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

CM5 - Dosage, pH-métrie et Conductimétrie

Exercice 39 : Mesures conductimétriques

La conductivité σ_0 d'une solution S_0 d'acide éthanóïque de concentration molaire $C_0 = 1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ vaut $46 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

1. Réaction : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.

2. On a $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, les autres composés ne conduisent pas l'électricité (CH_3COOH et H_2O).

$$\text{Ainsi : } \sigma_0 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma_0}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1,2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

(On a négligé l'autoprotolyse, ce qui est bien vérifié $10^{-4} \gg 10^{-7}$)

$$3. \text{ Taux d'avancement final : } \tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{C_0} = 0,12$$

$$4. \text{ On a } K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1,6.10^{-5}$$

$$\text{Donc } \text{p}K_A = 4,8$$

5. Dilution 10 fois : $C_1 = C_0 / 10$.

$$5.a) \text{ On a de la même manière } \tau_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_1} = \frac{10[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_0}$$

$$\text{Mais } K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Equation du 2}^\text{nd} \text{ degré... } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \tau_1 = 0,33$$

Lors d'une dilution, le taux d'avancement augmente (Ostwald)

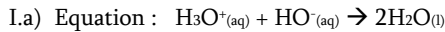
5.b) Conductivité : Même formule

$$\sigma_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{Donc } \sigma_1 = 13 \mu\text{S.cm}^{-1}$$

Exo 40 : Titrage colorimétrique et conductimétrique

I) Premier dosage (colorimétrique)



I.b) Equivalence : $n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ajouté}} = n_{\text{HO}^- \text{ initial}}$

Ainsi : $C_A V_E = C_0 V_0 \Rightarrow C_0 = \frac{C_A V_E}{V_0} = 0,228 \text{ mol.L}^{-1}$

I.c) Le volume V de S₀ contient n = C₀V = 2,28.10⁻² mol, donc une masse m = n × M(NaOH) = 0,912g

Ainsi le pourcentage massique est $P = 0,912/1,08 = 84,4\%$

II) Seconde dosage conductimétrique

II.a) Facteur de dilution : $F = \frac{C_{S_0}}{C_1} = \frac{V_1}{V_{S_0}} \Rightarrow V_{S_0} = \frac{C_1 V_1}{C_{S_0}} = 21,9 \text{ mL}$

II.b) Equivalence = changement de réactif limitant.

Avant l'équivalence, c'est le H₃O⁺ qui est limitant, les ions HO⁻ présents initialement sont progressivement remplacés par des ions Cl⁻, de conductivité inférieure → σ diminue

Après l'équivalence, c'est le HO⁻ qui est limitant, la solution contient de plus en plus d'ions oxonium et chlorure, qui conduisent plus que les ions HO⁻ → σ augmente avec une pente supérieure

II.c) Equivalence = intersection des deux droites (σ min)

Ainsi : $V_{2E} = 12,5 \text{ mL} \Rightarrow C_1 = \frac{C_2 V_{2E}}{V_1'} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La solution S₁ a bien la concentration souhaitée

Exercice 41 : Etude du couple NH₄⁺/NH₃

1. Etude conductimétrique :

1.a) Eau pure : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{HO}^-) \times [\text{HO}^-] = 548 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$$

1.b) Dissociation de l'ammoniac (ou ionisation) :

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$. De constante K, et on néglige l'autoprotolyse, et seuls les ions $[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$ conduisent.

Ainsi : $\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \times [\text{HO}^-] + \lambda(\text{NH}_4^+) \times [\text{NH}_4^+]$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = \frac{\sigma}{\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{NH}_4^+)} = \alpha \cdot C_1 = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ainsi $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{C_1} = 0,13$ et $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}[\text{HO}^-] = 10$

(On a négligé l'autoprotolyse → on ne compte pas les ions H₃O⁺, ni les 10⁻⁷ HO⁻, ce qui est bien vérifié 10⁻⁴ >> 10⁻⁷)

Finalement, le K_A est la cstte de : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

$$\Rightarrow K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{10^{-14}(1-\alpha)}{C_1 \cdot \alpha^2} = 6,43 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_A = 9,2$$

2. Titration : réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$, de cstte K_A⁻¹ >> 1

2.a) Les ions H₃O⁺ dans le bécher sont consommés par les ions NH₃ dans la burette, donc la conductivité diminue (avant l'équivalence). Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions H₃O⁺, et l'ajout du NH₃ ne fait pas augmenter la conductivité, car ce n'est pas un ion, et puisque la dilution n'est pas prise en compte, la conductivité reste constante (sinon elle devrait diminuer légèrement, mais le phénomène est compensé par la légère dissociation du NH₃ en NH₄⁺...)

2.b) $V_E = 21,5 \text{ mL} \Rightarrow n_{\text{NH}_3 \text{ ajouté}} = C_B V_E = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} = C_A V_A$

Donc $C_A = \frac{C_B V_E}{V_A} = 0,043 \text{ mol.L}^{-1}$

pH à l'équivalence ? Il n'y a plus d'ions H₃O⁺ ni NH₃, il ne reste plus que le NH₄⁺ de concentration $C = \frac{C_A V}{V + V_A} = 7,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,

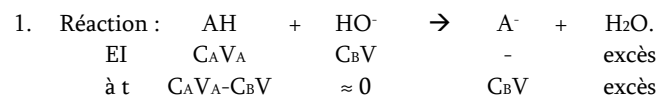
qui se dissocie selon la réaction : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Tableau d'avancement... $\Rightarrow K_A = \frac{\xi_V^2}{C - \frac{\xi_V}{V}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$

Ainsi : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}C) = 5,7$

(Hypothèses faites : acide peu dissocié pH << pK_A)

Exercice 42 : Méthode de Gran



Mais à l'équivalence C_AV_A = C_BV_{eq} donc à tout instant :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{h \cdot C_B V}{C_B (V_{\text{eq}} - V)} \Rightarrow hV = K_A (V_{\text{eq}} - V)$$

(Hypothèse réaction totale, et réaction du AH avec l'eau négligée)

2. Représentation graphique : on trace h.V = V.10^{pH} en fonction de V : on obtient une droite de pente -K_A et d'ordonnée à l'origine K_AV_{eq}.

3. Dosage

3.a) $V_{\text{eq}} = 24,5 \text{ mL}$

3.b) $C_A = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3.c) $K_A = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ou pK_A = 4,7.

Exo 43 : Dosage colorimétrique de l'acide sulfurique

1. Réaction : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$

2. Equivalence : $n_{\text{HO}^- \text{ ajouté}} = C_B V_{BE} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} = 2C_A V_A$

Donc $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{2V_A} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3. On a $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \rightarrow [\text{base}] = [\text{acide}]$

pour $\text{pH} = \text{p}K_A = 7,1$ (croisement des courbes à 1/2)

L'indicateur est adapté si le changement de couleur se fait sur le saut de pH, donc ici autour de 7. Il est bien adapté...

Exercice 44 : Titrage de la vitamine C

1. Réaction : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

2.a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

2.b) Tab d'avancement ... C_AV_A - ξ C_BV_B - ξ ξ ξ

Ainsi n(HO⁻)_f = C_BV_B - ξ_f → ξ_f = C_BV_B - (V_A + V_B)[HO⁻]_f = 5.10⁻⁵ mol

Taux d'avancement : $\tau = \xi_f / \xi_{\text{max}} = 1$, car ξ_{max} est obtenue en considérant la réaction totale, donc avec la soude limitante.

2.c) Réaction totale → elle peut être utilisée pour le dosage

3.a) Equivalence : $n_{\text{HO}^- \text{ ajouté}} = C_B V_{BE} = n_{\text{AH initial}} = C_S V_S$

Repérage : saut de pH → Méthode des tangentes, ou lorsque dpH/dV est maximal (pente maximale) → V_E = 14,1 mL

3.b) On obtient $C_S = C_B V_{BE} / V_S = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3.c) M(C₆H₈O₆) = 176g.mol⁻¹. → m = C_AV_iM = 496 mg, ce qui correspond à l'indication 500mg de l'emballage à 0,8% près.