

**EXERCICE 1**

Compléter le tableau suivant :

|                   |                      |                      |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $[H_3O^+](mol/l)$ | $6,0 \times 10^{-5}$ | $3.9 \times 10^{-4}$ | $5.4 \times 10^{-8}$ |
| pH                |                      |                      |                      |
| pH                | 3.9                  | 6.8                  | 11.2                 |
| $[H_3O^+](mol/l)$ |                      |                      |                      |

**EXERCICE 2**

Une solution aqueuse de volume  $V=2,0$  L est obtenue en apportant  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'acide lactique de formule brute  $C_3H_6O_3$ , noté HA, dans le volume d'eau nécessaire.

À  $25^\circ C$ , la concentration à l'équilibre en acide HA est de  $8.9 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ .

- 1- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
- 2- Calculer les concentrations molaires effectives des espèces ioniques en solution.
- 3- Calculer la valeur du taux d'avancement final  $\tau$  conclure.

**EXERCICE 3**

On dissout une masse  $m=0,44g$  d'acide ascorbique (vitamine C), de formule  $C_6H_8O_6$  dans un volume d'eau  $V=500mL$ . Le pH de la solution obtenue est  $pH=3,2$ .

1. Calculer la concentration molaire en soluté apporté de la solution d'acide ascorbique.
2. Donner l'équation de la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau.
3. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction et déterminer l'avancement maximal.
4. En utilisant la valeur du pH de la solution, déterminer l'avancement final de la réaction.
5. En déduire si la réaction considérée correspond à une transformation totale ou à un équilibre et déterminer le taux d'avancement final.
6. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction.

Masses molaires atomiques : C : 12 g / mol ; H : 1 g / mol ; O : 16 g / mol

**EXERCICE 4**

On détermine la conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations C. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

|                      |      |       |       |
|----------------------|------|-------|-------|
| $c (mmol.L^{-1})$    | 10   | 1,0   | 0,10  |
| $\sigma (mS.m^{-1})$ | 90,0 | 21,85 | 3,567 |

- 1- Écrire l'équation de la réaction du fluorure d'hydrogène HF sur l'eau.
- 2- Déterminer les concentrations effectives des ions  $H_3O^+_{(aq)}$  et  $F^-_{(aq)}$  dans ces trois solutions.
- 3- Calculer le taux d'avancement de la réaction pour chacune des solutions.
- 4- Comment varie ce taux d'avancement avec la dilution de la solution ?

Données : conductivités molaires ioniques à  $25^\circ C$  :

$$\lambda(H_3O^+) = 3,50 \cdot 10^{-2} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda(F^-) = 5,54 \cdot 10^{-2} S.m^2.mol^{-1}$$

**EXERCICE 5**

Pour se défendre, les fourmis utilisent deux moyens : leurs mandibules et la projection d'acide formique. Les mandibules servent à immobiliser l'ennemi tandis que l'acide formique brûle la victime. Une fourmi se sentant menacée se dresse sur ses deux pattes arrière et peut projeter sur l'ennemi un jet d'acide formique à plus de 30 centimètres grâce à son abdomen.

L'acide formique (ou acide méthanoïque) soluble dans l'eau a pour formule semi-développée  $HCOOH$ . On se propose d'étudier quelques propriétés d'une solution aqueuse de cet acide.

**Données :** Masses molaires atomiques :  $M(C) = 12 g.mol^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 g.mol^{-1}$  ;  $M(O) = 16 g.mol^{-1}$

- Conductivités molaires ioniques à conditions de l'expérience :

$$\lambda(H_3O^+) = 35,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1} \quad \lambda(HCOO^-) = 5,46 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$$

1. Dans une fiole jaugée de volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$ , on introduit une masse  $m$  d'acide formique, puis on complète cette fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on l'homogénéise. On dispose d'une solution  $S_0$  d'acide formique de concentration molaire  $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Calculer la masse  $m$ .
- Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation de l'acide formique en présence d'eau.
- Dresser le tableau d'avancement correspondant à cette transformation chimique, en fonction de  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $x_{\text{max}}$  et  $x_{\text{éq}}$ . On note  $x_{\text{éq}}$  l'avancement à l'état d'équilibre et  $x_{\text{max}}$  l'avancement de la réaction supposée totale.
- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau$  en fonction de la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  et de  $C_0$ .
- Donner l'expression du quotient de réaction à l'état d'équilibre  $Q_{r, \text{éq}}$ .

Montrer que ce quotient peut s'écrire sous la forme :  $Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$

2. Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution d'acide formique à l'état d'équilibre en fonction des conductivités molaires ioniques des ions présents et de la concentration en ions oxonium à l'équilibre  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ .

3. La mesure de la conductivité de la solution  $S_0$  donne  $\sigma = 0,050 \text{ S.m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

En utilisant les relations obtenues précédemment, calculer la valeur de la constante d'équilibre  $Q_{r, \text{éq}}$

4. On réalise la même étude, en utilisant une solution  $S_1$  d'acide formique de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont indiqués dans le **tableau**.

| $C_i (\text{mol.L}^{-1})$ | $\sigma (\text{S.m}^{-1})$ | $\tau (\%)$ | $Q_{r, \text{éq}}$ |
|---------------------------|----------------------------|-------------|--------------------|
| 0,10                      | 0,17                       | ?           | $1,8.10^{-4}$      |

- En déduire le taux d'avancement de la réaction ;
- Qui l'influence de la concentration de la solution sur le taux d'avancement de la réaction :

### EXERCICE 6

1- L'acide éthanique (acétique)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  réagit de façon limitée avec l'eau, l'équation de la réaction s'écrit :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

1-1- Donner la définition d'un acide selon Bronsted.

1-2- Dans l'équation ci-dessus, identifier les deux couples acides/base mis en jeu.

1-3- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cet équilibre chimique.

2- Une solution d'acide éthanique, de concentration molaire initiale  $C_1 = 2,7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  a un pH de 3,7 à  $25^\circ\text{C}$ .

2-1- Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanique  $n_1$ .

2-2- Dresser le tableau d'avancement, puis calculer l'avancement maximale

2-3- Déduire, de la mesure du pH, la concentration molaire finale des ions oxonium. Calculer l'avancement final  $x_f$ .

2-4- Donner l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$ , montrer qu'il a pour valeur  $\tau_1 = 7,4.10^{-2}$ . La transformation est-elle totale ?

2-5-1- Calculer la concentration molaire finale en ions éthanate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

2-5-2- Calculer la valeur de la concentration molaire finale effective de l'acide éthanique  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ .

### EXERCICE 7

On dissout un comprimé d'aspirine (notée AH dans la suite) de masse  $m = 500 \text{ mg}$  dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau distillée. La mesure du pH de la solution obtenue donne  $\text{pH} = 2,6$ .

- Ecrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'aspirine et l'eau.
- Déterminer la concentration finale des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution.
- Déterminer la quantité de matière d'aspirine initiale contenue dans un comprimé, sachant que  $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'aspirine avec l'eau.
- Déterminer l'avancement final de la transformation.
- Déterminer la concentration molaire de l'aspirine à l'équilibre.

### EXERCICE 8

1- On prépare une solution aqueuse  $S_1$  de chlorure d'hydrogène de concentration  $c_1 = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma_1 = 0,43 \text{ S.m}^{-1}$ .

1-1 Donner l'équation de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau.

1-2 Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_1$  de la solution  $S_1$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.

1-3 Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.

1-4 Que peut-on en conclure quant à la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau?

2- On prépare une solution aqueuse  $S_2$  d'acide éthanoïque de concentration  $c_2=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma=1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

2-1 Donner l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

2-2 Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_2$  de la solution  $S_2$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.

2-3 Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.

2-4 Que peut-on en conclure quant à la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau?

2-5 Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Données: les conductivités molaires ioniques sont exprimées en  $\text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)=34,97 \cdot 10^{-3}$ ;  $\lambda(\text{Cl}^-)=7,63 \cdot 10^{-3}$ ;  $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,09 \cdot 10^{-3}$

### EXERCICE 9

Dans cet exercice, on se propose d'étudier l'influence de la dilution d'une solution d'acide sur le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau. On considère d'abord une solution aqueuse d'acide faible (acide éthanoïque) de concentration  $C_1=1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Son pH est  $\text{pH}_1=2,9$ . On dilue cette solution 10 fois pour obtenir une solution de concentration  $C_2$ , son pH est alors  $\text{pH}_2=3,4$ .

On considère ensuite une solution aqueuse d'acide fort (acide chlorhydrique) de concentration  $C_3=110^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Son pH est  $\text{pH}_1=2,0$ . On dilue cette solution 10 fois pour obtenir une solution de concentration  $C_4$ . Son pH est alors  $\text{pH}_2=3,0$ .

Déterminer  $\tau_1$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans la solution de concentration  $C_1$ .

1. Déterminer  $\tau_2$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans la solution de concentration  $C_2$ .

2. Quel est l'influence de la dilution d'une solution d'acide faible sur le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau?

3. Déterminer  $\tau_1$  de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau dans la solution de concentration  $C_3$ .

4. Déterminer  $\tau_2$  de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau dans la solution de concentration  $C_4$ .

5. Quel est l'influence de la dilution d'une solution d'acide fort sur le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau?

### EXERCICE 10

On prépare  $V=50,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse en mélangeant  $n_1=2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'acide méthanoïque et  $n_2=5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'éthanoate de sodium.

A l'équilibre, la conductivité de la solution obtenue est  $\sigma=0,973 \text{ S.m}^{-1}$ .

1. Donner l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et les ions éthanoate. On ne fera pas figurer les ions sodium qui ne jouent pas de rôle ici, mais on en tiendra compte dans l'expression de la conductivité.

2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

3. Établir alors une relation entre les concentrations à l'équilibre des ions méthanoate et éthanoate.

4. Établir une expression de la conductivité en fonction de  $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}$ .

5. Déterminer les concentrations à l'équilibre des espèces présentes dans le mélange.

6. Déterminer la constante d'équilibre.

Données: Les conductivités molaires ioniques sont exprimées en  $\text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \cdot 10^{-3} = \lambda_1$ ;  $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} = \lambda_2$ ;  $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-3} = \lambda_3$

### EXERCICE 11

On étudie une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF), de volume  $V=500 \text{ mL}$  et de concentration molaire en soluté  $c=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Son pH est 2,5.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau.

2. Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.

3. Déterminer la quantité de matière initiale de fluorure d'hydrogène et dresser le tableau d'avancement de la réaction.

4. Déterminer la composition du système lorsque l'avancement est  $x=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

5. Déterminer alors le quotient de réaction  $Q_r$ .

6. Calculer la constante d'équilibre.

7. Le système est-il à l'équilibre lorsque  $x=1,0 \cdot 10^{-3}$  mol? Justifier la réponse.

### EXERCICE 12

**1- La transformation étudiée :** L'acide éthanóique (acétique)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  réagit de façon limitée avec l'eau, l'équation de la réaction s'écrit :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

1-1- Donner la définition d'un acide selon Bronsted.

1-2- Dans l'équation ci-dessus, identifier les deux couples acides/base mis en jeu.

1-3- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cet équilibre chimique.

### 2- Etude pH-métrique :

Une solution d'acide éthanóique, 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 3,7 à  $25^\circ\text{C}$ .

2-1- Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanóique  $n_1$ .

2-2- Dresser le tableau d'avancement, puis calculer l'avancement maximale

2-3- Déduire, de la mesure du pH, la concentration molaire finale des ions oxonium. Calculer l'avancement final  $x_f$ .

2-4- Donner l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$ , montrer qu'il a pour valeur  $\tau_1=7,4 \cdot 10^{-2}$ . La transformation est-elle totale ?

2-5-1- Calculer la concentration molaire finale en ions éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

2-5-2- Calculer la valeur de la concentration molaire finale effective de l'acide éthanóique  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ .

2-5- Montrer que la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette réaction vaut  $K_1=1,6 \cdot 10^{-5}$ .

**3-Etude conductimétrique :** On mesure, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductivité d'une solution d'acide éthanóique de concentration  $C_2=1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient  $\sigma=5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

3-1- On néglige toute réaction chimique autre que la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution. Donner la relation liant leur concentrations molaires.

3-2- Donner l'expression littérale de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanóates.

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

On donne  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)=35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

3-4- L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanóique est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :

1<sup>ère</sup> approximation : la concentration finale en ions éthanóate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanóique  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f < C_2/50$

2<sup>ème</sup> approximation : la concentration finale en acide éthanóique est quasiment égale à sa concentration initiale  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{finale}} = C_2$

3-4-1- Comparer les valeurs de  $C_2$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{final}}$  (calculée à la question 3-3). L'approximation 1 est-elle justifiée ?

3-4-2- En supposant que l'approximation 2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? En déduire si la transformation est totale, limitée ou très limitée.

3-4-3- En admettant que l'approximation 2 soit vérifiée, vérifier que la valeur de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cet équilibre est  $K_2=1,56 \cdot 10^{-5}$ .

3-4-4- Montrer que la valeur du taux d'avancement final de la réaction est  $\tau_2=1,25 \cdot 10^{-2}$

**4- Conclusion : comparaison des résultats obtenus :** On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanóique de concentrations différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

|                        | Concentration molaire initiale d'acide éthanóique | Constante d'équilibre   | Taux d'avancement final     |
|------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| Etude pH-métrique      | $C_1=2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$        | $K_1=1,6 \cdot 10^{-5}$ | $\tau_1=7,70 \cdot 10^{-2}$ |
| Etude conductimétrique | $C_2=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$                  | $K_2=1,6 \cdot 10^{-5}$ | $\tau_2=1,25 \cdot 10^{-2}$ |

4-1- La constante d'équilibre  $K$  dépend-elle de la concentration initiale ? justifier la réponse à partir du tableau.

4-2- Le taux d'avancement final  $\tau$  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, plus le taux d'avancement final  $\tau$  est grand

Affirmation(2) : plus la solution d'acide est diluée, moins l'acide est dissocié.