

Exercice 1

$$1. a. Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot c^0} \quad b. Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot c^0}{[\text{Ag}^+]^2} \quad c. Q_r = \frac{c^0}{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad d. Q_r = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}$$

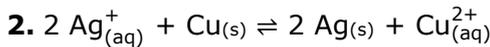


3. Etant donné que $Q_{r,t} > K$, le sens d'évolution spontanée est le sens indirect.

Exercice 2

$$1. [\text{Ag}^+]_i = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$3. 4. 5. Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot c^0}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{(5,0 \cdot 10^{-2})^2} = 10 < K \text{ donc la réaction évolue spontanément dans le sens direct.}$$

Exercice 3

2. A l'état initial, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_i = [\text{I}^-]_i = [\text{H}^+]_i = 0$, donc $Q_{r,i} = 0 < K$. La réaction évolue spontanément dans le sens direct.

3. Les quantités de matière initiales sont :

$$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 3,00 \cdot 10^{-3} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad n_2 = c_2 \cdot V_2 = 2,50 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Le volume total de solution est $V = V_1 + V_2 = 15,0 \text{ mL}$

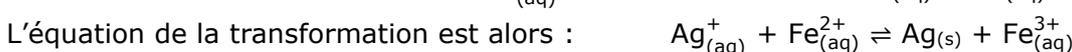
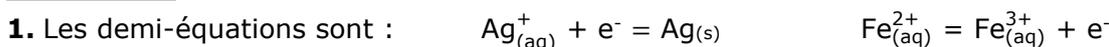
On dresse le tableau d'avancement :

	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$	+	$\text{I}_2(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$
Etat initial	n_1		n_2		0		0		0
Etat final	$n_1 - x_f$		$n_2 - x_f$		x_f		$2 x_f$		$2 x_f$
Avancement max	$n_1 - x_{\text{max}}$		$n_2 - x_{\text{max}}$		x_{max}		$2 x_{\text{max}}$		$2 x_{\text{max}}$

Dans le cas d'une réaction totale, le réactif limitant est le diiode, donc $x_{\text{max}} = n_2 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$\text{A l'état final, } [\text{I}^-]_f = \frac{2 x_f}{V} \text{ donc } x_f = \frac{[\text{I}^-]_f \cdot V}{2} = \frac{1,67 \cdot 10^{-3} \times 15,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Le taux d'avancement est donc : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{-5}} = 100\%. \text{ La réaction est totale.}$$

Exercice 4

2. Les quantités de matière initiales sont :

$$n_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+} = 1,0 \times 200 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad n_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} = 0,40 \times 200 \cdot 10^{-3} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

et le volume total est $V_{\text{tot}} = 500 \text{ mL}$.

$$\text{On a alors : } Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot c^0}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}/V_{\text{tot}}}{(n_{\text{Fe}^{2+}}/V_{\text{tot}}) \cdot (n_{\text{Ag}^+}/V_{\text{tot}})} = \frac{n(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{tot}}}{n(\text{Fe}^{2+}) \cdot n(\text{Ag}^+)} = \frac{50 \times 500}{80 \times 200} = 1,56$$

3. $Q_{r,i} < K$ donc la réaction évolue spontanément dans le sens direct.

4. Le volume total de solution est $V = V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}} = 500 \text{ mL}$

On dresse le tableau d'avancement :

	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}(\text{s})$	+	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
Etat initial	n_{Ag^+}		$n_{\text{Fe}^{2+}}$		n		$n_{\text{Fe}^{3+}}$
Etat final	$n_{\text{Ag}^+} - x_f$		$n_{\text{Fe}^{2+}} - x_f$		$n + x_f$		$n_{\text{Fe}^{3+}} + x_f$
Avancement max	$n_{\text{Ag}^+} - x_{\text{max}}$		$n_{\text{Fe}^{2+}} - x_{\text{max}}$		$n + x_{\text{max}}$		$n_{\text{Fe}^{3+}} + x_{\text{max}}$

$$\text{A l'état final, } [\text{Fe}^{3+}]_f = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}} + x_f}{V} \text{ donc } x_f = V \cdot [\text{Fe}^{3+}]_f - n_{\text{Fe}^{3+}} = 500 \cdot 10^{-3} \times 1,4 \cdot 10^{-1} - 5,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

5. Dans le cas d'une réaction totale, le réactif limitant est Fe^{2+} , donc $x_{\text{max}} = n_{\text{Fe}^{2+}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\text{Le taux d'avancement est donc : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-2}} = 25\%. \text{ La réaction n'est pas totale.}$$

Exercice 5

1. Si les électrons se déplacent de l'électrode de plomb à l'électrode de cuivre, le courant va dans le sens inverse : de l'électrode de cuivre vers l'électrode de plomb.
2. Les électrons se déplaçant de l'anode vers la cathode, l'anode est l'électrode de plomb et la cathode l'électrode de cuivre.
3. Oxydation à l'anode: $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- = \text{Pb}_{(\text{s})}$ Réduction à la cathode: $\text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^-$
4. Equation de fonctionnement : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Pb}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$

Exercice 6

1. La durée de fonctionnement sur route plate est : $\Delta t = \frac{Q_{\text{max}}}{I} = \frac{4}{0,5} = 8 \text{ h}$
2. La durée de fonctionnement sur route en pente est : $\Delta t = \frac{Q_{\text{max}}}{I} = \frac{4}{3} = 1,3 \text{ h} = 80 \text{ min}$

Exercice 7

1. L'anode est le siège de l'oxydation, donc le nickel joue le rôle de l'anode et l'argent celui de la cathode.
2. Les demi-équations sont : $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$ $\text{Ni}_{(\text{s})} = \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^-$
3. L'équation de la transformation est alors : $\text{Ni}_{(\text{s})} + 2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$
4. La capacité électrique est : $Q_{\text{max}} = I \cdot \Delta t$
5. La capacité électrique est aussi : $Q_{\text{max}} = n_e \cdot F$
6. D'après la stœchiométrie de la réaction, pour une mole de nickel ayant réagi, 2 moles d'électrons sont échangées, donc :

$$Q_{\text{max}} = n_e \cdot F = 2 n_{\text{Ni}} \cdot F = I \cdot \Delta t \quad \text{donc} \quad n_{\text{Ni}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 F} = \frac{0,500 \times 4,0 \times 3600}{2 \times 96500} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{La masse de nickel consommée est alors :} \quad m = n_{\text{Ni}} \times M = 3,7 \cdot 10^{-2} \times 58,7 = 2,2 \text{ g}$$

Exercice 8

Cas de l'eau

- a. L'eau pure contient des ions hydroxyde HO^- et oxonium H_3O^+ . Leur concentration est égale car ils sont en équilibre acido-basique avec l'eau selon la réaction $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
- b. Le produit ionique de l'eau s'écrit : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

Les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ étant égales, on peut écrire : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$$\text{On a alors :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cas du méthanol

- a. D'après la définition de Brønsted, un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ , et une base est une espèce capable de capter un proton. Par conséquent, les deux couples sont : $\text{CH}_3\text{OH}_2^+/\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$.

- b. Cet équilibre correspond à l'équilibre ionique du méthanol car il décrit l'équilibre acido-basique entre les ions formant le méthanol pur.

Note : Le méthanol utilisé lors de manipulation est rarement pur (noté $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$), il est en solution aqueuse (alors noté $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$)

- c. Le produit ionique du méthanol s'écrit : $K_m = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] \cdot [\text{CH}_3\text{O}^-] = 1,0 \times 10^{-16,7}$

- d. L'équilibre $[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = [\text{CH}_3\text{O}^-]$ est vérifié car les coefficients stœchiométriques de l'équilibre ionique sont égaux pour ces ions.

- e. Dans le méthanol pur, on a alors : $K_m = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]^2$ donc :

$$[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = \sqrt{K_m} = \sqrt{1,0 \times 10^{-16,7}} = 1,0 \times 10^{-8,35} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

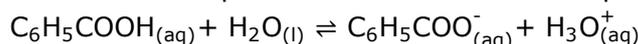
- f. $\text{pH}_m = -\log[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = -\log(4,5 \times 10^{-9}) = 8,35$

Exercice 9

- a. D'après la définition de Brønsted, un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ , et une base est une espèce capable de capter un proton. Par conséquent, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ est l'acide benzoïque et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est sa base conjuguée.

- b. L'équilibre de Brønsted du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est alors : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$

- c. C'est un acide faible, donc la réaction n'est pas totale mais atteint un équilibre. On a donc :



d. La constante d'acidité a alors pour expression : $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$

e. Avec $[C_6H_5COOH] = 3,60 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[C_6H_5COO^-] = 1,43 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on a alors :

$$[H_3O^+] = \frac{[C_6H_5COOH] \cdot K_a}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{3,60 \times 10^{-4} \times 6,31 \times 10^{-5}}{1,43 \times 10^{-3}} = 1,59 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,59 \times 10^{-5}) = 4,80$$

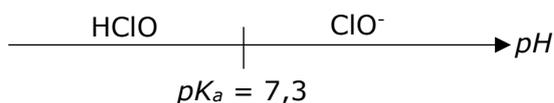
Exercice 10

a. D'après la définition de Brønsted, un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ , donc l'acide hypochloreux a pour formule $HClO$.

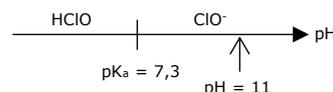
L'équilibre de Brønsted du couple $HClO/ClO^-$ est alors : $HClO = ClO^- + H^+$

L'équation de la réaction avec l'eau est : $HClO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons ClO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

b. Diagramme de prédominance :



c. A $pH = 11$, la forme prédominante est l'ion hypochlorite ClO^- .



Exercice 11

a. Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, ou par dilution modérée.

b. La réaction avec l'eau donne : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

On a donc $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ et par conséquent :

$$pK_a = -\log \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = -\log[H_3O^+] - \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pH - \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

c. On veut une solution tampon à $pH = 5$, et le pK_a du couple est 4,8.

Comme $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$, il faudra alors que $\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0,2$, impliquant qu'il faut introduire plus de base dans la solution.

Exercice 12

1. $HBr_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Br^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2. La réaction étant totale et les coefficients stœchiométriques tous de 1, on a : $[Br^-] = [H_3O^+] = c$

3. Le pH est alors : $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(c) = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 2,6$

Exercice 13

1. La masse molaire de KOH est : $M = 39,1 + 16,0 + 1,0 = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$

La concentration en soluté apporté est donc : $c = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{3,9/56,1}{100 \cdot 10^{-3}} = 6,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

2. $KOH_{(s)} \xrightarrow{\text{eau}} K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

3. Les coefficients stœchiométriques étant tous de 1, on a : $[HO^-] = c$

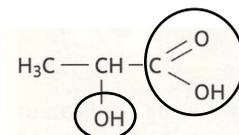
4. Les concentrations en ion oxonium et hydroxyde sont reliées par : $[H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$

On a donc : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{6,9 \cdot 10^{-1}} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,4 \cdot 10^{-14}) = 13,8$.

Exercice 14

La molécule d'acide lactique

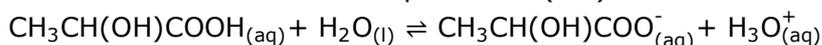
Les groupes caractéristiques responsable de l'acidité de la molécule sont les groupe hydroxyle OH et carboxyle $COOH$.



Réaction de l'acide lactique avec l'eau

a. Le K_a de l'acide lactique est $K_a < 10^{-1}$, c'est donc un acide faible.

b. La réaction de l'acide lactique $CH_3CH(OH)COOH$ avec l'eau est :



Constante d'acidité de l'acide lactique

a. La constante d'acidité a pour expression : $K_a = \frac{[CH_3CH(OH)COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CH(OH)COOH]}$

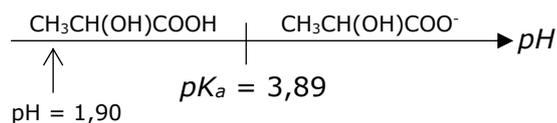
b. Avec $pH = 1,90$, on a $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,90} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On a donc : $\frac{[CH_3CH(OH)COO^-]}{[CH_3CH(OH)COOH]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1,3 \times 10^{-4}}{1,3 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-2}$

c. Le pK_a du couple est $pK_a = -\log(K_a) = -\log(1,3 \times 10^{-4}) = 3,89$

Diagramme de prédominance :

A $pH = 1,90$, l'espèce prédominante est l'acide lactique.



Application au détartrage

a. La réaction de détartrage peut être qualifiée d'acido-basique car elle met en jeu un échange de proton H^+ .

b. Les éléments chimiques constituant le tartre sont finalement éliminés sous forme d'eau H_2O et de dioxyde de carbone CO_2 .

Exercice 15

1. a. La solution commerciale d'hélianthine étant rouge, la forme majoritaire est la forme acide HIn .

b. 100 g de solution contient 0,1 g d'hélianthine. Cette masse d'hélianthine correspond à :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,1}{327,34} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \approx 10^{-4} \text{ mol}$$

Etant en solution aqueuse, on peut estimer que l'ordre de grandeur du volume de solution est équivalent à celui de 100 g d'eau, soit $V \approx 10^{-1} \text{ L}$.

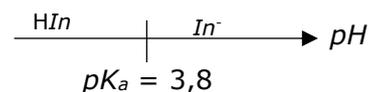
On a donc l'ordre de grandeur de la concentration molaire : $c = \frac{n}{V} \approx \frac{10^{-4}}{10^{-1}} \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2. La solution S_1 étant acide, son pH est $0 \leq pH_1 \leq 7$. La solution S_2 étant basique, son pH est $7 \leq pH_2 \leq 14$.

3. La solution dans le tube à essai a un pH compris entre 7 et 14, donc bien au-dessus du pK_a du couple HIn/In^- . L'espèce prédominante de l'hélianthine sera alors la forme basique, et la solution sera jaune.

4. a. Le tube n°2 contient la solution S_2 et la solution est jaune. Le tube n°1 contient la solution S_1 qui est un acide, et la solution est rouge. Ces résultats sont bien en accord avec les prévisions.

b. Comme pour l'hélianthine $pK_a = 3,8$ on a le diagramme de prédominance suivant. On peut donc dire que $pH_1 \leq 3,8$ et $pH_2 \geq 7$.



c. Comme $pH_2 \geq 7$, la forme majoritaire de l'hélianthine dans la solution S_2 est la forme In^- .

5. a. L'hélianthine est de couleur rouge dans les tubes à essai n°1 et n°3, elle est donc sous la même forme.

b. L'hélianthine est de couleur différente dans les tubes à essai n°2 et n°4, elle n'est donc pas sous la même forme.

c. La réaction de l'hélianthine avec l'eau donne l'équilibre : $HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons In^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

L'acidité de la solution est donc modifiée par l'apport des ions oxonium de cette réaction lorsque la quantité d'hélianthine est conséquente : le pH de la solution va diminuer si on ajoute trop d'hélianthine, et la forme prédominante sera de nouveau HIn .

6. Les indicateurs colorés doivent donc être utilisés en petite quantité pour ne pas modifier le pH de la solution testée.

Exercice 16

a. L'équation support du titrage est : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

b. Avec la méthode des tangentes, on trouve $V_E = 20 \text{ mL}$.

c. On a $V_E/2 = 10 \text{ mL}$. A ce volume de demi-équivalence, $pH = 4,7$ proche de la valeur du pK_a du couple mis en jeu.

d. Lors du titrage, la quantité d'acide éthanoïque va diminuer (courbe 2) et celle des ions éthanoate va augmenter (courbe 3).

e. Au point d'intersection des courbes 2 et 3, les pourcentages en espèce sont égaux à 50% chacun et on peut en conclure que $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$.

f. On a : $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ à l'équilibre.

g. Au point d'intersection des courbes 2 et 3, qui correspond au volume $V = 10 \text{ mL}$, on a donc : $K_a = [H_3O^+]$, et donc $pK_a = -\log[H_3O^+] = pH$. On lit alors sur la courbe 1 que la solution est à $pH = 4,7$ donc $pK_a = 4,7$.

h. Autour de ce volume, on voit sur la courbe 1 que le pH varie peu par ajout modéré de base : le milieu est alors une solution tampon.

