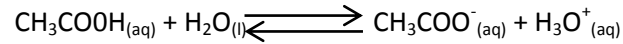


EXERCICE-1

1- La transformation étudiée

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 :



- 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 éthanique, 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°C .

- 2-1- Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanique n_1 .
 2-2- Compléter le tableau d'avancement suivant, puis calculer l'avancement maximal x_{max}

Etat	avancement	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Etat initial	0		excès	
Etat final théorique	x_{max}		excès	
Etat final	x_f		excès	

- 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 τ_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 éthanate CH_3COO^-
 2-5-2- Calculer la valeur de la concentration molaire finale effective de l'acide éthanique $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$.
 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°C , la conductivité d'une solution d'acide éthanique 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 éthanique 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 σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanates.

3-3- Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanate en mol.m^{-3} , puis en 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 éthanique est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :

1^{ère} approximation : la concentration finale en ions éthanate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanique $\rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < C_2/50$

2^{ème} approximation : la concentration finale en acide éthanique 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 $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{final}}$ (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 éthanique de concentrations différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanique	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 τ 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 est grand

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

Exercice-2 : constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide éthanique et l'eau

1- Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide éthanique CH_3COOH et l'eau.

2- On souhaite déterminer la constante d'équilibre K associée à cette réaction à l'aide d'une mesure conductimétrique.

La conductance G et la conductivité σ de la solution sont liés par la relation $G=K\sigma$. $K=2,5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ est la constante de la cellule de mesure.

Dans un becher, on verse un volume $V_0=100 \text{mL}$ d'une solution S_0 d'acide éthanique de concentration molaire $C_0=1,00 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$. La mesure de la conductance de la solution a donné $G=11,5 \mu\text{S}$.

La conductivité molaire ionique des ions H_3O^+ est $\lambda_1=3,5 \cdot 10^{-2} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle des ions CH_3COO^- est $\lambda_2=4,1 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La conductance G de la solution est-elle changée si on modifie l'un des paramètres suivants en gardant les autres intacts :

2-1- La concentration C_0 .

2-2- Le volume V_0 de la solution.

2-3- La température de la solution.

3- Donner l'expression du quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{r,e}$. En déduire une relation entre x_f , $Q_{r,e}$, C_0 et V_0 .

4- Etablir l'expression de G en fonction de x_f . Calculer la valeur de x_f .

5- Calculer le taux d'avancement final. La réaction peut-elle être considérée totale ?

6-1- Calculer la valeur de $Q_{r,e}$.

6-2- En déduire la valeur de K .

6-3- La valeur de $Q_{r,e}$ est-elle modifiée si on utilise une solution plus diluée ?

EXERCICE-3

L'aspirine renferme comme principe actif, l'acide acétylsalicylique, de formule chimique $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, qu'on notera HA et sa base conjuguée A^- dans le reste de l'exercice.

On donne la masse molaire de l'acide acétylsalicylique $M=180 \text{g.mol}^{-1}$

1- On dissout un comprimé d'aspirine renfermant une masse m d'acide HA dans un volume $V=500 \text{mL}$ d'eau, on obtient une solution S_1 de concentration molaire $C_1=5,56 \cdot 10^{-3} \text{mol.l}^{-1}$. La mesure du pH de la solution S_1 a donné la valeur $\text{pH}=2,93$.

1-1- Calculer la valeur de m .

1-2- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide HA avec l'eau.

1-3- dresser le tableau d'avancement de la réaction.

1-4 Montrer que le taux d'avancement final s'écrit : $\tau_1 = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_1}$. Calculer sa valeur.

1-5- Montrer que l'expression de la constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{\tau_1^2}{1 - \tau_1} C_1$

calculer sa valeur.

2- On prépare une solution S_2 , de concentration C_2 , en ajoutant un volume V_e d'eau distillée à un volume $V_1=20 \text{mL}$ de la solution S_1 . A l'équilibre on a $[\text{HA}]_{\text{éq}}=[\text{A}^-]_{\text{éq}}$.

2-1 Répondre par juste ou faux aux affirmations suivantes, justifier votre réponse, Quand on dilue une solution :

a- la concentration augmente

b- le volume augmente

c- le taux d'avancement final augmente

d- la constante d'équilibre augmente

2-2- Calculer la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$. En déduire la valeur de pH_2 .

2-3- Montrer que $C_2=2[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

2-4- Déterminer la valeur de τ_2 .

2-5- Trouver la valeur de V_e .

Exercice-4

L'acide éthanique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ réagit avec les ions nitrites NO_2^- , base conjuguée de l'acide nitreux.

On mélange un volume $V_1=20\text{mL}$ d'une solution S_1 d'acide éthanique, de concentration $C_1=1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$, avec une $V_2=V_1$ d'une solution S_2 de nitrite de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{NO}_2^-_{\text{aq}}$) de concentration $C_2=C_1$.

On mesure la conductivité du mélange à l'équilibre, on trouve $\sigma=1,13 \cdot 10^{-1} \text{S.m}^{-1}$

- 1- Quels sont les couples acide-base mis en jeu dans cette réaction ?
- 2- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanique et les ions nitrites.
- 3- Calculer les quantités de matière initiales des réactifs
- 4- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- 5- Ecrire l'expression littérale de la conductivité de la solution en fonction des concentrations molaires finales des ions présents dans la solution et de leur conductivité molaire ionique.
- 6- Etablir l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction en fonction de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

$$7) [\text{NO}_2^-] = \frac{\sigma - \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+]}{\sqrt{K} \cdot \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{NO}_2^-}}$$

- 8) Calculer la valeur $[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}}$
- 9) Calculer la valeur du d'avancement final. Conclure.

On donne $K=4 \cdot 10^{-2}$, $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,1 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda(\text{NO}_2^-)=7,2 \cdot 10^{-3}$, $\lambda(\text{Na}^+)=5,0 \cdot 10^{-3}$

On mesure le pH d'une solution d'acide éthanique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire $C=0,1 \text{mol.L}^{-1}$, on trouve $\text{pH}=2,9$

- a) écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanique et l'eau.
- b) dresser le tableau d'avancement.
- c) calculer la valeur du taux d'avancement final. Conclure.