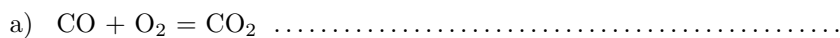


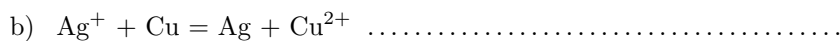
Pour commencer

Exercice 1 — Ajuster des équations de réaction.

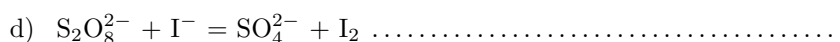


Ajuster les équations des réactions suivantes.

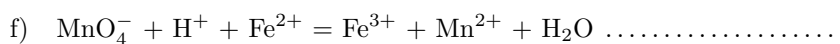












Exercice 2 — Tableau d'avancement.

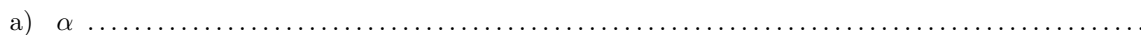


On considère le tableau d'avancement en quantité de matière suivant :

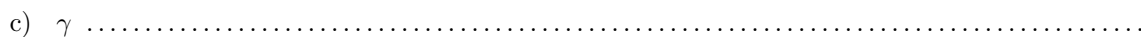
	$\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$		
État initial	n_1	n_2	0
État final	α	β	γ

où n_1 et n_2 sont des quantités de matière. À l'instant final, l'avancement molaire de la réaction vaut ξ .

Déterminer en fonction de n_1 , n_2 et ξ , les quantités suivantes :







Exercice 3 — Dimension de la constante thermodynamique d'équilibre.



On considère la transformation d'équation :



Trouver, parmi les formules suivantes, l'expression de sa constante d'équilibre K° :

Ⓐ $K^\circ = \frac{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \times P(\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}$

Ⓒ $K^\circ = \frac{P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}} \times P^\circ}{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \times P(\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}$

Ⓑ $K^\circ = \frac{P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \times P(\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}$

Ⓓ $K^\circ = \frac{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \times P(\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}} \times P^\circ}$

.....

Exercice 4 — Expression de la constante thermodynamique d'équilibre.

On considère la transformation d'équation :



Trouver, parmi les formules suivantes, l'expression de sa constante d'équilibre K° :

Ⓐ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}$

Ⓓ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4 \times C^\circ}$

Ⓑ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4 \times (C^\circ)^2}$

Ⓔ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}} \times C^\circ}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$

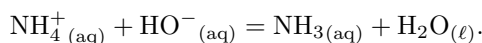
Ⓒ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}} \times (C^\circ)^2}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$

Ⓕ $K^\circ = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4 \times C^\circ}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}$

.....

Exercice 5 — Expression et calcul de la constante d'équilibre.

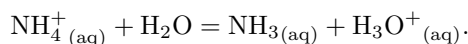
On considère la réaction acide-base entre le chlorure d'ammonium (NH_4^+ ; Cl^-) et l'hydroxyde de sodium (Na^+ ; HO^-) :



a) En utilisant la loi d'action de masse, exprimer la constante d'équilibre K° de la réaction en fonction des activités des différentes espèces physico-chimiques intervenant dans la réaction.

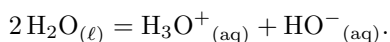
.....

b) La constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer K_A en fonction des activités des espèces pertinentes

c) La constante d'autoprotolyse de l'eau K_e est la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer K_e en fonction des activités des espèces pertinentes

d) Donner l'expression de K° en fonction de K_A et K_e

e) À 25 °C, on donne $\text{p}K_A = -\log_{10}(K_A) = 9,25$ et $\text{p}K_e = -\log_{10}(K_e) = 14$.

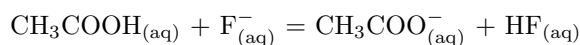
Calculer K°

Composition finale d'un système siège d'une réaction chimique

Exercice 6 — Sens d'évolution d'une réaction.



On considère la transformation d'équation :



dont la constante d'équilibre à 25 °C est $K^\circ = 10^{-1,6}$.

On réalise cette réaction en partant de différentes concentrations initiales de réactifs et de produits.

Pour chacun des cas ci-dessous, déterminer le sens d'évolution de la réaction.

a) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(a) sens direct

(c) pas d'évolution

(b) sens indirect

b) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HF}]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(a) sens direct

(c) pas d'évolution

(b) sens indirect

c) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(a) sens direct

(c) pas d'évolution

(b) sens indirect

d) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{F}^-]_i = [\text{HF}]_i = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(a) sens direct

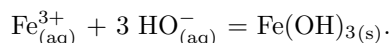
(c) pas d'évolution

(b) sens indirect

Exercice 7 — Détermination du réactif limitant.



On considère la réaction entre les ions fer (III) et les ions hydroxyde, formant un précipité d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, aussi connu sous le nom de rouille. L'équation de la réaction est :



À l'instant initial, on mélange une solution de chlorure de fer (III) (Fe^{3+} ; 3Cl^-) avec une solution de soude (hydroxyde de sodium (Na^+ ; HO^-)) de sorte à obtenir les conditions suivantes :

	Fe^{3+}	Cl^-	Na^+	HO^-
Quantité de matière initiale	$3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Déterminer le réactif limitant.

(a) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$

(b) $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

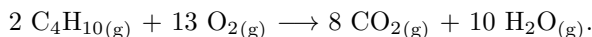
(c) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

(d) Il n'y en a pas

Exercice 8 — Transformation totale.



On considère la réaction de combustion du butane à l'état gazeux suivante, ainsi que les concentrations initiales des réactifs :



	C_4H_{10}	O_2	CO_2	H_2O
Quantité de matière initiale	$n_1 = 0,10 \text{ mol}$	$n_2 = 0,65 \text{ mol}$	0 mol	0 mol

Sachant que la réaction est totale, déterminer :

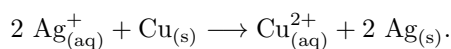
a) L'avancement maximal $\xi_{\max}$ pour cette transformation

b) La quantité de matière de dioxyde de carbone (CO_2) à l'état final

Exercice 9 — Une autre transformation totale.



On s'intéresse à la réaction des ions argent avec le cuivre selon l'équation de réaction :



Cette réaction est totale. On mélange initialement un volume $V = 20 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions argent (Ag^+) à la concentration $C = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une masse $m = 0,254 \text{ g}$ de cuivre solide (Cu).

On donne la masse molaire du cuivre $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'argent $M_{\text{Ag}} = 107 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Quel est le réactif limitant ?

(a) $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$

(b) $\text{Cu}_{(\text{s})}$

(c) Il n'y en a pas

.....

b) À la fin de la réaction, la quantité de matière de $\text{Cu}_{(\text{s})}$ vaut :

(a) 1,5 mmol

(b) 2,5 mmol

(c) 0 mmol

.....

Exercice 10 — Loi d'action de masse et composition à l'équilibre.



À l'instant initial, on mélange un volume V_1 d'une solution aqueuse d'ions benzoate (PhCOO^-) à la concentration C_1 et un volume V_2 d'une solution aqueuse d'ions oxonium (H_3O^+) à la concentration C_2 .

On donne l'équation de la réaction et son tableau d'avancement en quantité de matière :

	$\text{PhCOO}_{(\text{aq})}^- +$	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ =$	$\text{PhCOOH}_{(\text{s})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
État initial	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	excès
État final	$C_1 V_1 - \xi$	$C_2 V_2 - \xi$	ξ	excès

a) À l'aide de la loi d'action de masse, exprimer la constante d'équilibre K° associée à cette réaction, en fonction de C_1 , C_2 , V_1 , V_2 , C° et ξ .

.....

b) En déduire l'équation du second degré permettant de déterminer la valeur de ξ .

.....

Exercice 11 — À la recherche de l'équilibre.

La loi d'action de masse permet de déterminer l'avancement ξ ou l'avancement volumique ξ_v à l'équilibre.

Mettre ces différentes lois d'action de masse sous la forme d'une équation du second degré en ξ ou ξ_v .

$$\text{a) } K^\circ = \frac{\xi_v^2}{(C_1 - \xi_v) \times (C_2 - \xi_v)} \dots\dots\dots$$

$$\text{b) } K^\circ = \frac{\xi_v(C_2 + \xi_v)}{(C_1 - \xi_v) \times C^\circ} \dots\dots\dots$$

$$\text{c) } K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi RT}{V}\right)^2}{\left(\frac{(n_1 - \xi)RT}{V}\right) \times \left(\frac{(n_2 - \xi)RT}{V}\right)} \dots\dots\dots$$

$$\text{d) } K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi RT}{V}\right) \cdot P^\circ}{\left(\frac{(n - 2\xi)RT}{V}\right)^2} \dots\dots\dots$$

$$\text{e) } K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi}{n - \xi} \cdot P\right) P^\circ}{\left(\frac{(n - 2\xi)}{n - \xi} \cdot P\right)^2} \dots\dots\dots$$

Exercice 12 — Calcul de l'avancement à l'équilibre.

Dans chacune des situations suivantes, une réaction se produit dans le sens direct. On indique que son avancement maximal est $\xi_{v,\max} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La loi d'action de masse donne l'équation dont est solution l'avancement volumique ξ_v .

Calculer ξ_v .

$$\text{a) } \xi_v^2(1 - K^\circ) + \xi_v K^\circ(C_1 + C_2) - K^\circ C_1 C_2 = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 2,0 \\ C_2 = 2C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases} \dots\dots\dots$$

$$\text{b) } \xi_v^2 + \xi_v K^\circ C^\circ - K^\circ C_1 C^\circ = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 10^{-1,7} \\ C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases} \dots\dots\dots$$

Autour des réactions acido-basiques**Exercice 13 — pH d'une solution.**

La constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = \frac{a(\text{HO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$ vaut $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

Calculer le pH de la solution dans les cas suivants.

$$\text{a) } \text{Une solution telle que } [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \dots\dots\dots$$

$$\text{b) } \text{Une solution telle que } [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \dots\dots\dots$$

Exercice 14 — Quelques combats de concentration.

Pour chacun des cas suivants, déterminer quelle solution possède la plus grande concentration en ions oxonium.

a) Premier cas

Ⓐ Une solution de $\text{pH} = 1,0$.

Ⓑ Une solution de $\text{pH} = 2,0$.

b) Deuxième cas

Ⓐ Une solution avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ⓑ Une solution de $\text{pH} = 3,0$.

c) Troisième cas

Ⓐ Une solution avec $[\text{HO}^-] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ⓑ Une solution avec $[\text{HO}^-] = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d) Quatrième cas

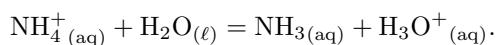
Ⓐ Une solution avec $[\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ⓑ Une solution de $\text{pH} = 9,0$.

Exercice 15 — Constante d'acidité.

On considère le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Sa constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de la réaction :



On donne $K_A = 10^{-9,2}$ à 25°C .

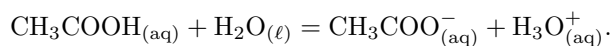
a) À l'aide de la loi d'action de masse, exprimer le pH en fonction de $\text{p}K_A = -\log_{10}(K_A)$ ainsi que des concentrations $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]$.

b) Sachant qu'on a $[\text{NH}_4^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer le pH de la solution.

Exercice 16 — Équilibre acido-basique.

On introduit un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $C = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bécher contenant un volume $V' = 20,0 \text{ mL}$ d'eau distillée.

Un équilibre s'établit selon l'équation de réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction est $K_A = 10^{-4,8}$ à la température de l'expérience.

a) Établir l'équation du second degré vérifiée par l'avancement volumique ξ_v à l'état final d'équilibre.

.....

b) Calculer $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$ à l'équilibre

c) En déduire le pH de la solution à l'équilibre

Réponses

- 1 a) $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$
- 1 b) $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- 1 c) $2 \text{NO} + 2 \text{CO} = \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$
- 1 d) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- = 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$
- 1 e) $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 = 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$
- 1 f) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 2 a) $n_1 - \xi$
- 2 b) $n_2 - 3\xi$
- 2 c) 2ξ
- 3 $\textcircled{\text{d}}$
- 4 $\textcircled{\text{e}}$
- 5 a) $\frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}$
- 5 b) $\frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}$
- 5 c) $\frac{a(\text{HO}^-)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}^2}$
- 5 d) $K^\circ = \frac{K_A}{K_e}$
- 5 e) $10^{4,75}$
- 6 a) $\textcircled{\text{a}}$
- 6 b) $\textcircled{\text{a}}$
- 6 c) $\textcircled{\text{b}}$
- 6 d) $\textcircled{\text{c}}$
- 7 $\textcircled{\text{b}}$
- 8 a) $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- 8 b) $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$
- 9 a) $\textcircled{\text{a}}$
- 9 b) $\textcircled{\text{a}}$
- 10 a) $\frac{(C^\circ(V_1 + V_2))^2}{(C_1V_1 - \xi) \times (C_2V_2 - \xi)}$
- 10 b) $\xi^2 - \xi(C_1V_1 + C_2V_2) + C_1C_2V_1V_2 - \frac{[C^\circ(V_1 + V_2)]^2}{K^\circ} = 0$

- 11 a) $\xi_v^2(1 - K^\circ) + \xi_v K^\circ(C_1 + C_2) - K^\circ C_1 C_2 = 0$
- 11 b) $\xi_v^2 + \xi_v(C_2 + K^\circ C^\circ) - K^\circ C_1 C^\circ = 0$
- 11 c) $\xi^2(K^\circ - 1) - \xi K^\circ(n_1 + n_2) + K^\circ n_1 n_2 = 0$
- 11 d) $4K^\circ \xi^2 - \xi \left(4K^\circ n + \frac{P^\circ V}{RT} \right) + K^\circ n^2 = 0$
- 11 e) $\xi^2(4K^\circ P + P^\circ) - \xi(4nK^\circ P + nP^\circ) + K^\circ n^2 P = 0$
- 12 a) $7,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 12 b) $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 13 a) 1,3
- 13 b) 12
- 14 a) a
- 14 b) a
- 14 c) a
- 14 d) b
- 15 a) $\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$
- 15 b) 8,9
- 16 a) $\xi_v^2 + K_A C^\circ \xi_v - K_A C_1 C^\circ = 0$
- 16 b) $8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 16 c) 3,9

Corrigés

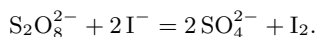
1 a) On commence d'abord par équilibrer les atomes de carbone (un de chaque côté). On a deux atomes d'oxygène à droite, on doit donc en placer deux à gauche. Ce qui donne : $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$.

On préfère raisonner avec des coefficients stœchiométriques entiers, il suffit alors de multiplier les coefficients par deux : $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$.

1 b) Initialement, les charges ne sont pas équilibrées. Il faut mettre 2Ag^+ pour ajuster les charges. Enfin, on équilibre l'élément Ag en mettant un coefficient 2 au produit Ag. On obtient $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$.

1 c) On commence par équilibrer l'élément azote : $2 \text{NO} + \text{CO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$. Les carbones sont équilibrés mais pas les atomes d'oxygène. On doit donc trouver x tel que : $2 \text{NO} + x \text{CO} = \text{N}_2 + x \text{CO}_2$.
En raisonnant sur l'atome d'oxygène, on trouve $2 + x = 2x$, soit $x = 2$.

1 d) Commençons par équilibrer les atomes d'iode puis le soufre et enfin l'oxygène. On arrive à :



On s'aperçoit que les charges sont *de facto* ajustées. La réaction est équilibrée!

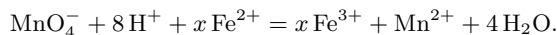
1 e) Commençons par ajuster les atomes d'hydrogène : $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Poursuivons avec les atomes de carbone : $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{O}_2 = 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Puis avec les atomes d'oxygène : $\text{C}_8\text{H}_{18} + \frac{25}{2} \text{O}_2 = 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Terminons en multipliant tous les coefficients par deux : $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 = 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$.

1 f) Commençons par équilibrer les atomes d'oxygène : $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Puis les atomes d'hydrogène : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Les éléments sont équilibrés. Comptons les charges : +9 à gauche et +5 à droite. Les charges ne sont donc pas ajustées. Or, on n'a pas encore considéré le fer. Appelons x son coefficient :



L'équilibre des charges donne $7 + 2x = 2 + 3x$, d'où $x = 5$.

2 a) Par définition, l'avancement est lié aux quantités de matière des produits ou réactifs *via* $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du produit ou réactif. On obtient donc :

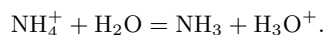
	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
État initial	n_1		n_2		0
État final	$n_1 - \xi$		$n_2 - 3\xi$		2ξ

3 La constante thermodynamique d'équilibre est une grandeur adimensionnée, ce qui exclut les propositions (a) et (b). Ensuite, par définition, l'activité des produits de la réaction doit se trouver au numérateur et celle des réactifs au dénominateur. On garde donc l'expression (d).

4 La constante thermodynamique d'équilibre est une grandeur adimensionnée, ce qui exclut les propositions (b), (d) et (f). Ensuite, par définition, l'activité d'un solide seul dans sa phase vaut 1, ce qui exclut les propositions (a) et (c). On garde donc l'expression (e).

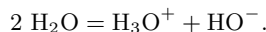
5 a) D'après la loi d'action de masse, on a $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}$.

- 5 b) La constante d'acidité est la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'acide du couple et l'eau :



D'après la loi d'action de masse, on a donc : $K_A = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}.$

- 5 c) La constante d'autoprotolyse de l'eau est la constante d'équilibre associée à la réaction :



D'après la loi d'action de masse, on a donc $K_e = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}{a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}^2}.$

- 5 d) On a, d'après les questions précédentes :

$$K_A = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_e = \frac{a(\text{HO}^-)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}^2}.$$

Donc $\frac{K_A}{K_e} = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}.$ On en déduit donc que $K^\circ = \frac{K_A}{K_e}.$

- 5 e) On a $K^\circ = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-9,25}}{10^{-14}} = 10^{4,75}.$

- 6 a) À l'état initial, $Q_i = \frac{[\text{HF}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{F}^-]_i} = 0 < K^\circ.$ La réaction évolue donc dans le sens direct.

- 6 b) À l'état initial, $Q_i = \frac{[\text{HF}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{F}^-]_i} = 0 < K^\circ.$ La réaction évolue donc dans le sens direct.

- 6 c) À l'état initial, $Q_i = \frac{[\text{HF}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{F}^-]_i} = 1 > K^\circ.$ La réaction évolue donc dans le sens indirect.

- 6 d) À l'état initial, $Q_i = \frac{[\text{HF}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{F}^-]_i} = 2,5 \times 10^{-2} = 10^{-1,6} = K^\circ.$

Ainsi, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

- 7 On calcule, pour chaque réactif, le rapport entre sa quantité de matière initiale et son nombre stœchiométrique. Le réactif pour lequel ce rapport est le plus faible est le réactif limitant.

On trouve $\frac{n(\text{Fe}^{3+})_i}{1} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $\frac{n(\text{OH}^-)_i}{3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

L'ion hydroxyde HO^- est donc le réactif limitant.

Remarque : on ne prend pas en compte les ions Na^+ ni Cl^- car ce sont des ions spectateurs et non des réactifs.

- 8 a) On a $\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{13} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$: les réactifs ont donc été introduits en proportions stœchiométriques. Dans ce cas, il n'y a pas de réactif limitant (ou alors tous les réactifs sont limitants).

L'avancement maximal est alors $\xi_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

- 8 b) On écrit un tableau d'avancement pour la réaction totale :

	$2 \text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})} +$	$13 \text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow$	$8 \text{CO}_{2(\text{g})} +$	$10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
État initial	n_1	n_2	0	0
État final	$n_1 - 2\xi_{\text{max}}$	$n_2 - 13\xi_{\text{max}}$	$8\xi_{\text{max}}$	$10\xi_{\text{max}}$

Comme la réaction est totale, l'avancement atteint à l'état final correspond à l'avancement maximal ξ_{max} calculé à la question précédente. On a donc $n(\text{CO}_2)_f = 8\xi_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol}.$

9 a) On calcule dans un premier temps les quantités de matière initiales de tous les réactifs :

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{i}} = n_1 = C \times V = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

et $n(\text{Cu})_{\text{i}} = n_2 = \frac{m}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0,254 \text{ g}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

On calcule ensuite les rapports entre les quantités de matière initiales et les nombres stœchiométriques :

$$\frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{i}}}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} < \frac{n(\text{Cu})_{\text{i}}}{1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est donc Ag^+ .

9 b) On dresse un tableau d'avancement pour cette réaction :

	$2 \text{ Ag}^+_{(\text{aq})} +$	$\text{Cu}_{(\text{s})} =$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} +$	$2 \text{ Ag}_{(\text{s})}$
État initial	n_1	n_2	0	0
État final	$n_1 - 2\xi_{\text{max}}$	$n_2 - \xi_{\text{max}}$	ξ_{max}	$2\xi_{\text{max}}$

La réaction est totale, donc l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

Le réactif limitant est l'ion argent (Ag^+), donc l'avancement final est $\xi_{\text{max}} = \frac{n_1}{2} = 2,5 \text{ mmol}.$

À l'état final, on a donc $n(\text{Cu})_{\text{f}} = 4,0 \text{ mmol} - 2,5 \text{ mmol} = 1,5 \text{ mmol}.$

10 a) D'après la loi d'action de masse, $K^\circ = \frac{a(\text{PhCOOH})_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{PhCOO}^-)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}$. Comme PhCOOH est un solide seul dans sa phase, son activité vaut 1. Comme H_2O est le solvant, son activité vaut 1. L'activité des espèces aqueuses s'exprime en fonction de leur concentration et de C° .

Avec les expressions du tableau d'avancement, on a alors :

$$K^\circ = \frac{1 \times 1}{\left(\frac{1}{C^\circ} \frac{C_1 V_1 - \xi}{V_1 + V_2}\right) \times \left(\frac{1}{C^\circ} \frac{C_2 V_2 - \xi}{V_1 + V_2}\right)} = \frac{(C^\circ (V_1 + V_2))^2}{(C_1 V_1 - \xi) \times (C_2 V_2 - \xi)}.$$

10 b) À partir de la relation précédente, on déduit $(C_1 V_1 - \xi) \times (C_2 V_2 - \xi) = \frac{(C^\circ (V_1 + V_2))^2}{K^\circ}.$

Après développement, on obtient :

$$\xi^2 - \xi(C_1 V_1 + C_2 V_2) + C_1 C_2 V_1 V_2 - \frac{(C^\circ (V_1 + V_2))^2}{K^\circ} = 0.$$

Au passage, la formule obtenue est bien homogène : chaque terme est homogène à une quantité de matière au carré.

12 a) La résolution du polynôme du second degré donne deux solutions :

$$\xi_{v,1} = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \xi_{v,2} = 5,2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'avancement final ne peut pas être supérieur à l'avancement maximal $\xi_{v,\text{max}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit donc que $\xi_v = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

12 b) La résolution du polynôme du second degré donne deux solutions :

$$\xi_{v,1} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \xi_{v,2} = -5,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Il est indiqué que la réaction se déroule dans le sens direct, donc l'avancement doit être positif. La solution $\xi_{v,2}$ est par conséquent impossible. On a donc $\xi_v = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est bien inférieur à l'avancement maximal.

13 a) Par définition, $\text{pH} = -\log_{10}(a(\text{H}_3\text{O}^+)).$

En solution aqueuse diluée, l'activité de H_3O^+ est $a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}$. L'expression précédente devient donc :

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log_{10}\left(\frac{5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) = 1,3.$$

13 b) Les concentrations $[\text{HO}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont liées *via* la constante d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{(C^\circ)^2} \quad \text{donc} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} = \frac{K_e C^\circ}{[\text{HO}^-]}.$$

On a donc :

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = -\log_{10} \left(\frac{K_e C^\circ}{[\text{HO}^-]} \right) = -\log_{10} \left(\frac{1,0 \times 10^{-14} \times 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) = 12.$$

14 a) Une solution à $\text{pH} = 1,0$ possède une concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et une solution à $\text{pH} = 2,0$ possède une concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14 b) Une solution à $\text{pH} = 3,0$ possède une concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14 c) Les concentrations $[\text{HO}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont liées *via* la constante d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{(C^\circ)^2} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e \cdot (C^\circ)^2}{[\text{HO}^-]}.$$

On a donc :

- pour la solution (a), $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Pour la solution (b), $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est donc la solution (a) qui est la plus concentrée en ions oxonium.

14 d) Les concentrations $[\text{HO}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont liées *via* la constante d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{(C^\circ)^2} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e \cdot (C^\circ)^2}{[\text{HO}^-]}.$$

On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la solution (a).

Quant à la solution de $\text{pH} = 9,0$: sa concentration en ions oxonium est $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-9,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est donc la solution (b) qui est la plus concentrée en ions oxonium.

15 a) La concentration en ions oxonium en solution est liée aux concentrations en NH_4^+ et en NH_3 *via* la constante d'acidité du couple ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \times C^\circ} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} = \frac{K_A [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}.$$

On retrouve ainsi la formule d'Henderson :

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = -\log_{10} \left(\frac{K_A [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right) = \text{p}K_A + \log_{10} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right).$$

15 b) Numériquement, on trouve :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = 9,2 + \log_{10} \left(\frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) = 8,9.$$

16 a) On écrit un tableau d'avancement pour cette réaction, où ξ_v représente l'avancement volumique :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	C_1		excès		0		0
État final	$C_1 - \xi_v$		excès		ξ_v		ξ_v

avec $C_1 = \frac{CV}{V + V'} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À l'équilibre, d'après la loi d'action de masse, on a :

$$Q_{\text{eq}} = K_A = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}.$$

En solution aqueuse diluée, on remplace les activités par leurs expressions. On obtient :

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} C^\circ}.$$

Ensuite, on remplace les concentrations par leurs expressions trouvées dans le tableau d'avancement. Il vient :

$$K_A = \frac{\xi_v^2}{(C_1 - \xi_v)C^\circ} \quad \text{donc} \quad \xi_v^2 + K_A C^\circ \xi_v - K_A C_1 C^\circ = 0.$$

16 b) La résolution du polynôme du second degré obtenu à la question précédente donne deux solutions :

$$\xi_{v,1} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_{v,2} = -1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Le quotient de réaction à l'instant initial vaut $Q_i = 0$ (il n'y a pas de produits à l'instant initial).

Ainsi, on a $Q_i < K_A$: la réaction se produit dans le sens direct. L'avancement doit donc être positif et on a $\xi_v = \xi_{v,1}$.

Ainsi, à l'équilibre, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1 - \xi_v = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

16 c) La concentration en ions H_3O^+ est égale à ξ_v , ainsi le pH se calcule par $\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{\xi_v}{C^\circ}\right) = 3,9$.