

Énoncés

Fondamentaux de la chimie des solutions

Avant toute chose

Entraînement 1.1 — Morceau de sucre.

Un morceau de sucre est un corps pur qui contient 6,0 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Calculer :

a) La quantité de matière n de saccharose dans le morceau de sucre

b) Le nombre N de molécules de saccharose dans le morceau de sucre

Entraînement 1.2 — Atomes de carbone dans le diamant.

Le diamant est un cristal contenant uniquement des atomes de carbone, de masse molaire $M = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sa valeur est évaluée par sa masse en carats. Un carat est équivalent à 200 mg. Le plus gros diamant jamais découvert l'a été en 1905 avec une masse de 3 106 carats. Calculer :

a) La masse m d'atomes de carbone contenue dans ce diamant

b) La quantité de matière n d'atomes de carbone dans ce diamant

c) Le nombre N d'atomes de carbone dans ce diamant

Entraînement 1.3 — Un verre d'eau à la mer.

On verse un verre d'eau de volume $V = 24,0 \text{ cL}$ contenant initialement N_0 molécules d'eau dans la mer, et on suppose qu'il est possible d'agiter vigoureusement pour obtenir une répartition homogène de ce verre d'eau dans l'ensemble des mers et océans du globe qui représentent un volume total $V_{\text{tot}} = 1,37 \times 10^{18} \text{ m}^3$.

a) Calculer N_0

b) Calculer le rapport $R = \frac{V}{V_{\text{tot}}}$

c) Si on remplit alors le verre d'eau dans la mer, combien de molécules N contenues initialement dans le verre retrouve-t-on ?

Entraînement 1.4 — Combat de masses volumiques.

On considère un morceau de cuivre de 20 cm^3 pesant 178 g et un morceau de fer de 3 dm^3 pesant 24 kg.

Qui a la masse volumique la plus élevée ?

Entraînement 1.5 — Calcul autour du pH.

Le pH d'une solution aqueuse est défini par $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)$.

On rappelle que $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) Exprimer puis calculer la concentration en H_3O^+ en fonction du pH si celui-ci vaut 7 ..

On considère une solution dont la concentration en H_3O^+ vaut x , et on note pH_0 son pH.

c) Exprimer en fonction de pH_0 le pH d'une solution pour laquelle la concentration en H_3O^+ a été multipliée par 100

Entraînement 1.6 — Diagramme de prédominance.

L'acide malonique, ou acide propanedioïque, de formule $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, est caractérisé par les constantes $\text{pK}_{A1} = 2,85$ et $\text{pK}_{A2} = 5,80$. Il sera noté H_2A par la suite.

On rappelle la constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$.



a) Identifier les valeurs de (x) et (y)

b) Identifier les espèces correspondant à (a), (b) et (c)

c) Quelle espèce prédomine dans une solution de $\text{pH} = 4,2$?

d) Quelle espèce prédomine dans une solution de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions oxonium?

e) Quelle espèce prédomine dans une solution de concentration $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions hydroxyde?

Concentrations, dilutions

Entraînement 1.7 — Combat de concentrations.

Qui est le plus concentré?

a) 8 g de sel dans 3 cL d'eau ou 3 kg de sel dans $1 \times 10^3 \text{ L}$ d'eau?

b) 3 mol de sucre dans 10 mL d'eau ou 400 kmol de sucre dans 2 m^3 d'eau?

Entraînement 1.8 — Du sucre dans votre thé ?

On prépare 20 cL de thé sucré en y ajoutant 3 morceaux de sucre, constitués chacun de 6 g de saccharose de masse molaire $M = 344 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer :

a) La concentration en masse C_m de saccharose dans le thé

b) La concentration en quantité de matière C de saccharose dans le thé

Entraînement 1.9 — Dilution homogène.

On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'ion Fe^{3+} à $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'ions Sn^{2+} à $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On souhaite donner la composition du système en Fe^{3+} avant toute réaction.

a) Parmi les formules fausses suivantes, laquelle ou lesquelles ont au moins le mérite d'être homogènes ?

Ⓐ $[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{C_1}{V_1}$

Ⓑ $[\text{Fe}^{3+}]_i = C_1 V_1$

Ⓒ $[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{C_1}{V_1} (V_1 + V_2)$

.....

b) Établir l'expression littérale correcte donnant $[\text{Fe}^{3+}]_i$ dans le mélange

Entraînement 1.10 — Un café au lait sucré.

On mélange 100 mL de café à la concentration en masse de caféine $C_1 = 0,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 150 mL de lait sucré à la concentration en masse de sucre $C_2 = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calculer la concentration finale en masse C'_1 en caféine

b) Calculer la concentration en masse C'_2 en sucre dans le mélange obtenu ...

Entraînement 1.11 — Mélange de solutions.

On mélange deux bouteilles d'eau sucrée de volumes respectifs V_1 et V_2 dont les concentrations en mole de sucre sont respectivement C_1 et C_2 . On veut exprimer la concentration en quantité de matière C du sucre dans le mélange en fonction de V_1 , V_2 , C_1 et C_2 .

a) Parmi les formules fausses suivantes, laquelle ou lesquelles ont au moins le mérite d'être homogènes ?

Ⓐ $C = \frac{C_1}{V_1 + V_2}$

Ⓑ $C = C_1 V_1 + C_2 V_2$

Ⓒ $C = \frac{C_1(V_1 + V_2)}{C_2 V_1}$

.....

b) Déterminer la formule correcte donnant C .

.....

Entraînement 1.12 — Manipulation de formules.

Soit C la concentration en quantité de matière et C_m la concentration en masse d'un soluté en solution.

On note n , m et M la quantité de matière, la masse et la masse molaire du soluté et V le volume de la solution.

Exprimer :

a) C_m en fonction de n , M et V

b) La quantité de matière n en fonction de C_m , V et M

c) Le volume V en fonction de M , C et m

Entraînement 1.13 — Préparation d'une solution par dilution.

a) On dispose d'une grande quantité d'une solution mère d'acide acétique à la concentration en masse $C = 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On souhaite préparer 100 mL d'une solution à la concentration en masse de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilution.

Quel volume V_i de la solution mère doit-on prélever?

b) On prélève 20 mL d'une solution mère de permanganate de potassium à la concentration en masse $C_m = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on verse dans une fiole jaugée de 250 mL et que l'on complète ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Calculer la concentration en masse C_f de la solution finale

Dissolution

Entraînement 1.14 — Dissoudre du sel ou du sucre.

Une solution aqueuse saturée en sel a une concentration en masse de sel valant $358 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Une solution aqueuse saturée en sucre contient 2,00 kg de sucre par litre de solution.

a) Quelle est la masse de sel contenue dans 20 mL d'une solution saturée en sel?

.....

b) Quelle masse de sucre peut-on dissoudre dans une tasse de 300 mL?

.....



Entraînement 1.15 — Saturation du carbonate de potassium.

On peut dissoudre au maximum 1 220 g de carbonate de potassium K_2CO_3 dans 1,0 L d'eau. On indique la masse molaire du carbonate de potassium $M = 138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer :

a) La quantité de matière n de carbonate de potassium dans 250 mL d'une solution saturée en carbonate de potassium

b) La quantité de matière n_1 en ions potassium K^+

c) La quantité de matière n_2 en ions carbonates CO_3^{2-} dans la solution

Entraînement 1.16 — Fluorure de calcium.

On dissout 10,0 g de fluorure de calcium CaF_2 dans 500 mL d'eau. Calculer :

a) La quantité de matière de fluorure de calcium dissoute

b) La quantité de matière en ions calcium Ca^{2+}

c) La masse en ions fluorures dans la solution

Autour de la masse volumique

Entraînement 1.17 — Le sel.

On dissout une masse $m = 10$ g de sel dans un volume $V = 20$ mL d'eau à 25 °C. La solubilité du sel à cette température est $s = 330$ g · L⁻¹. On suppose que cette dissolution s'opère à volume constant.

a) Calculer la masse de sel qui reste sous forme solide

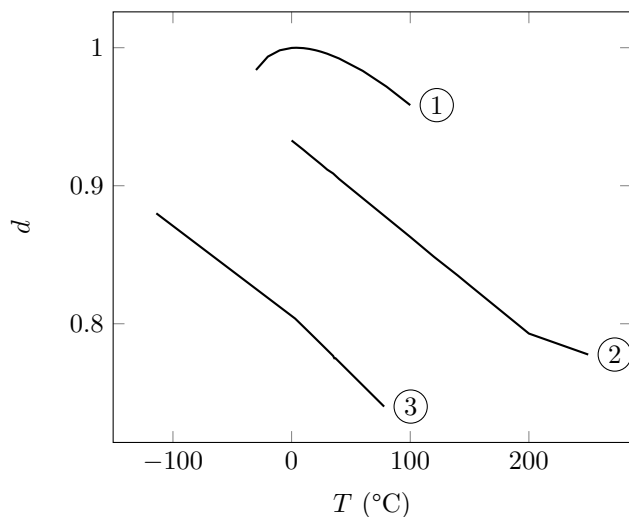
b) Calculer la densité d de la solution finale

Le volume de la solution a-t-il diminué ou augmenté lors de la dissolution? ...

c) La densité expérimentale de la solution est $d_{\text{exp}} = 1,35$.

Entraînement 1.18 — Densité et température.

Le graphe suivant présente l'évolution, en fonction de la température, de la densité de l'eau pure, de l'huile de tournesol et de l'éthanol. La pression est la pression atmosphérique.



Liquide	$T_{\text{solidification}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$
Eau	0	?
Éthanol	-117	78
Huile	3	230

Températures de changement d'état ($P = P_{\text{atm}}$)

- a) À quelle courbe correspond la densité de l'eau pure?
- b) À quelle courbe correspond la densité de l'huile?
- c) Retrouver, par lecture graphique, la température d'ébullition de l'eau pure.
 (a) 0°C (b) 50°C (c) 100°C (d) -50°C

Titre massique

Entraînement 1.19 — Acide chlorhydrique.

Une solution d'acide chlorhydrique concentrée possède un titre massique en HCl de 37 % pour une densité $d = 1,19$. On donne $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer :

- a) La masse m d'un litre de cette solution
- b) La masse m_{HCl} d'acide chlorhydrique pur contenu dans ce litre de solution.

- c) La concentration en quantité de matière C en acide chlorhydrique de cette solution.

Entraînement 1.20 — Acide sulfurique.

Une solution d'acide sulfurique concentrée possède une concentration en quantité de matière $C = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_2SO_4 pour une densité $d = 1,84$. On donne $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer le titre massique t en acide sulfurique de cette solution

Entraînement 1.21 — L'éthanol.

On prépare $V = 10\,000\text{ L}$ d'éthanol de titre massique $t = 95,4\%$ par distillation fractionnée. Cette solution possède une densité $d = 0,789$ et on indique que l'éthanol, de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, présente une masse molaire $M = 46,07\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle est la quantité de matière n d'éthanol dans cette solution ?

- (a) $163 \times 10^3\text{ mol}$
- (b) $461 \times 10^3\text{ mol}$
- (c) $439 \times 10^3\text{ mol}$
- (d) $7,53 \times 10^3\text{ mol}$

.....

Fondamentaux de la chimie en phase gazeuse

Corps pur à l'état gazeux

Entraînement 2.1 — Volume molaire d'un gaz parfait.

On considère un échantillon gazeux de n moles contenues dans un volume V à la température T et à la pression P . Le gaz est supposé se comporter comme un gaz parfait.

Exprimer le volume molaire V_m (en fonction de R, T et P)

Entraînement 2.2 — Calculs de volumes molaires.

Pour chacun des jeux de conditions de pression P et de température T suivants, déterminer le volume molaire (en litres par mole) d'un gaz se comportant comme un gaz parfait.

On rappelle que $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

a) $P = 1,00 \text{ bar}$, $T = 150 \text{ K}$

b) $P = 1,00 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$

c) $P = 5,000 \text{ kPa}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$

d) $P = 500 \text{ mbar}$, $T = -123^{\circ}\text{C}$

Entraînement 2.3 — Bataille de chiffres.

On donne les masses molaires suivantes :

Élément chimique	Hydrogène	Hélium	Azote	Oxygène
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	4	14	16

Dans les conditions de pression et de température identiques, quel est l'échantillon gazeux (supposé être un gaz parfait) ayant la masse la plus importante ?

(a) 5 L d'hélium

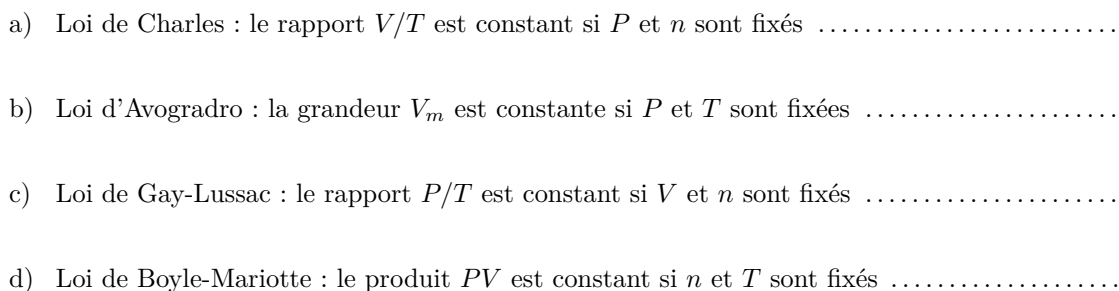
(c) 1 000 cm^3 de diazote

(b) 750 mL de dioxygène

(d) 0,1 hL de dihydrogène

.....

L'équation d'état des gaz parfaits résulte de la combinaison de différentes lois expérimentales traduisant des relations de proportionnalité entre les grandeurs d'état P , V , n et T . Identifier la représentation graphique associée à chacune des lois expérimentales caractérisant un gaz parfait.



Une bouteille de plongée standard est une bonbonne de 12 L qui contient de l'air à la pression de 200 bar. Un détendeur permet de fournir au plongeur de l'air à la pression standard. En supposant que la température de l'air en entrée et en sortie du détendeur est constante, et que l'air se comporte comme un gaz parfait, on peut estimer que le plongeur dispose d'une réserve respirable de :

-

Une expérience réalisée à température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$) et sous la pression ambiante ($P = 1,00\text{ bar}$) permet de produire un volume $V = 9,0\text{ mL}$ d'un gaz, que l'on admet être un gaz parfait. L'échantillon gazeux est caractérisé par une masse $m = 0,70\text{ mg}$.

- Calculer la masse volumique ρ du gaz en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
- Calculer le volume molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Calculer la masse molaire du gaz en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Identifier le gaz

Entraînement 2.7 — Parfait... mais pas uniquement.

Pour la modélisation d'un gaz, on considère les deux modèles suivants :

- le modèle du gaz parfait : $PV = nRT$;
- le modèle de van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$, où a et b sont des constantes.

a) Exprimer PV_m pour un gaz parfait

b) Exprimer PV_m pour un gaz de van der Waals

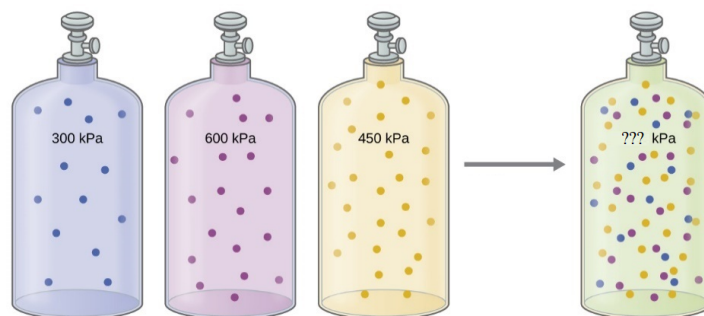
c) Que valent a et b pour un gaz parfait ?

Mélanges gazeux

Entraînement 2.8 — La bouteille de gaz.

On dispose de trois bouteilles de gaz de même volume remplies avec des gaz différents (supposés parfaits) et à des pressions différentes.

Si on transvase (sans aucun changement de température) toutes les bouteilles dans une unique bouteille de même volume que les autres, que vaut la pression dans cette bouteille ?



- (a) 1350 kPa
(b) 450 kPa
(c) 600 kPa

.....

Entraînement 2.9 — Cocktails gazeux.

Un système de production industriel permet de transvaser dans un unique flacon de volume V_0 un ensemble de N volumes V_k de différents gaz dont les pressions respectives sont notées P_k . On note P la pression du mélange obtenu dans le flacon. L'ensemble du système est maintenu à une température T_0 constante, et on admet que tous les gaz sont modélisables comme des gaz parfaits.

Exprimer la pression dans le flacon dans le cas :

a) général

b) où $V_k = V_0/N$ et $P_k = P_0$

c) où $V_k = V_0$ et $P_k = kP_0$

d) où $V_k = \frac{n_0 RT_0}{P_k}$

Entraînement 2.10 — Des fractions molaires aux pressions partielles.

Au cours de la respiration, des échanges chimiques permettent aux poumons de prélever le dioxygène de l'air et de rejeter du dioxyde de carbone. Tous les gaz sont supposés parfaits.

• Mélange inspiré :

Espèce chimique	N ₂	O ₂	CO ₂	total
Quantité de matière	119 mmol	32 mmol	0 mmol	a)
Fraction molaire	b)	c)	0 mmol	1,000
Pression	800 mbar	d)	0 mmol	1 013 mbar

• Mélange expiré :

Espèce chimique	N ₂	O ₂	CO ₂	total
Quantité de matière	119 mmol	24 mmol	e)	151 mmol
Fraction molaire	0,788	f)	0,050	1,000
Pression	798 mbar	g)	h)	1 013 mbar

Compléter les valeurs manquantes dans les deux tableaux.

a) $n_{\text{tot}} =$

e) $n_{\text{exp}}(\text{CO}_2) =$

b) $x_{\text{ins}}(\text{N}_2) =$

f) $x_{\text{exp}}(\text{O}_2) =$

c) $x_{\text{ins}}(\text{O}_2) =$

g) $P_{\text{exp}}(\text{O}_2) =$

d) $P_{\text{ins}}(\text{O}_2) =$

h) $P_{\text{exp}}(\text{CO}_2) =$

Entraînement 2.11 — Proportions dans un mélange gazeux.

On considère une enceinte fermée contenant un mélange de deux gaz parfaits différents. Indiquer si les propositions suivantes sont vraies ou fausses : « Les quantités de matière sont différentes si ... »

- a) les pressions partielles sont égales » .. c) les masses des gaz sont égales »
- b) les fractions molaires sont égales » ... d) les volumes des gaz sont égaux »

Entraînement 2.12 — Atmosphères et pressions partielles.

Le tableau suivant présente la composition de différentes atmosphères de planètes du système solaire.

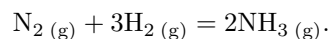
Planète	Pression en surface	Composition atmosphérique (fractions molaires)
Vénus	9 MPa	dioxyde de carbone (96 %), diazote (4 %)
Terre	1 000 hPa	diazote (78 %), dioxygène (21 %)
Mars	600 Pa	dioxyde de carbone (95 %), diazote (3 %)

Calculer les pressions suivantes en bar :

- a) P_{N_2} sur Vénus d) P_{CO_2} sur Vénus
- b) P_{N_2} sur Terre e) P_{CO_2} sur Mars
- c) P_{N_2} sur Mars f) P_{O_2} sur Terre

Entraînement 2.13 — Pression et avancement.

On considère la réaction chimique de synthèse de l'ammoniac, modélisée par l'équation chimique suivante :



Les quantités initiales valent $n_{N_2} = n$ mol et $n_{H_2} = 3n$ mol. On considère un état intermédiaire quelconque de la réaction, qui est réalisée à température constante dans un volume constant. On considère que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. Exprimer les grandeurs suivantes uniquement en fonction de la pression initiale totale P_i du mélange et/ou de la quantité de matière n et/ou de l'avancement ξ de la réaction.

- a) Quantité de matière totale
- b) Pression totale
- c) Pression partielle en amoniac
- d) Pression partielle en diazote
- e) Pression partielle en dihydrogène

Activité chimique et constante d'équilibre

Entraînement 2.14 — Activité d'un gaz.

On considère un mélange de gaz parfaits confiné dans une enceinte de 2 m^3 à la température de 25°C . Ce système contient du dioxygène présent à hauteur de 10 moles. Son activité doublera si :

- (a) on ajoute 20 moles de dioxygène (c) la température passe à 323°C
(b) l'enceinte est agrandie à 4 m^3 (d) la température passe à 50°C

.....

Entraînement 2.15 — La juste puissance.

Pour chacun des quotients de réaction suivants, déterminer la puissance à laquelle est élevée la pression de référence P° après l'avoir simplifié au maximum.

a) $Q_1 = \frac{\left(\frac{n_1}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^3}{\left(\frac{n_3}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^3 \left(\frac{n_4}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^2}$

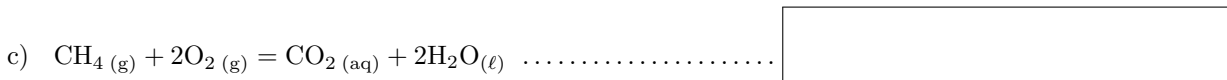
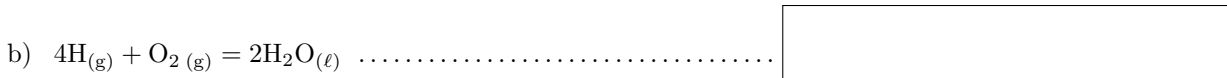
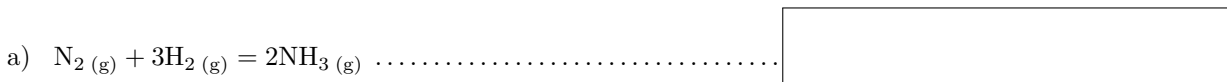
b) $Q_2 = \frac{\left(\frac{n_1}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^4 \left(\frac{n_2}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{n_3}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right) \left(\frac{n_4}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^3}$

c) $Q_3 = \frac{\left(\frac{c_1}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{n_1}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^5}{\left(\frac{n_2}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^3 \left(\frac{n_3}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^4}$

d) $Q_4 = \left(\frac{n_1}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^3 \left(\frac{c_1}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \left(\frac{c_2}{C^\circ}\right)^{-3}$

Entraînement 2.16 — Des quotients de réaction.

Pour chacune des réactions chimiques suivantes, exprimer les quotients de réaction en les simplifiant au maximum, c'est-à-dire en faisant apparaître le moins de fois possible les facteurs P° et/ou C° correspondant respectivement à la pression de référence 1 bar et à la concentration de référence $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Entraînement 2.17 — Un soda pétillant.

Les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone dissous et sont pressurisées avec ce même gaz pour leur stockage et leur transport.

On considère une boisson qui contient $7,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de dioxyde de carbone (de masse molaire $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et dont le gaz en haut de la bouteille (uniquement du dioxyde de carbone) est à une pression de 3,0 bar.

En supposant l'équilibre chimique atteint, la constante d'équilibre de la réaction $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ à la température considérée vaut :

(a) 2,3

(c) 0,050

(b) 19

(d) 2,1

.....

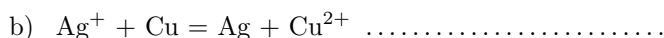
Réactions chimiques

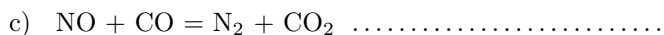
Pour commencer

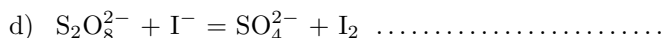
Entraînement 3.1 — Ajuster des équations de réaction.

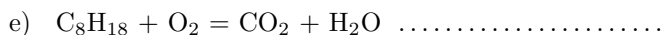
Ajuster les équations des réactions suivantes.

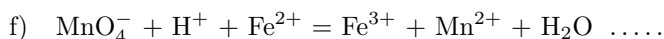












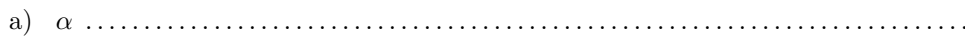
Entraînement 3.2 — Tableau d'avancement.

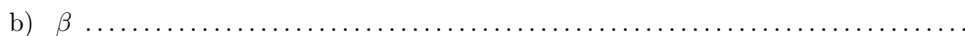
On considère le tableau d'avancement en quantité de matière suivant :

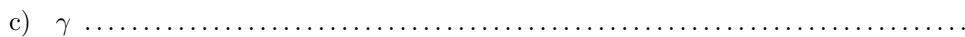
	$\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$		
État initial	n_1	n_2	0
État final	α	β	γ

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 :







Entraînement 3.3 — 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° :

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

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

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

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

.....

Entraînement 3.4 — 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° :

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

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

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

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

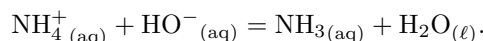
Ⓒ $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}} \times (C^\circ)^2}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$

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

.....

Entraînement 3.5 — Expression et calcul de la constante d'équilibre.

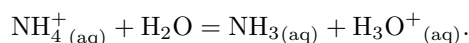
On considère la réaction acide-base entre le chlorure d'ammonium (NH_4^+ ; Cl^-) et l'hydroxyde de sodium (Na^+ ; HO^-) :



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.

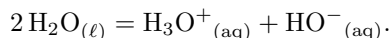
.....

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

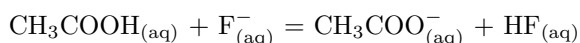
e) À 25 °C, on donne $\text{p}K_A = -\log_{10}(K_A) = 9,25$ et $\text{p}K_e = -\log_{10}(K_e) = 14$.

Calculer K°

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

Entraînement 3.6 — 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

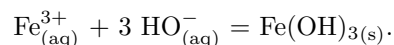
(c) pas d'évolution

(b) sens indirect

.....

Entraînement 3.7 — Détermination du réactif limitant.

On considère la réaction entre les ions fer (III) et les ions hydroxyde, formant un précipité d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, 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	$3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

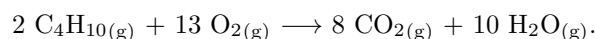
Déterminer le réactif limitant.

- (a) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ (b) $\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$ (c) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (d) Il n'y en a pas

.....

Entraînement 3.8 — 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

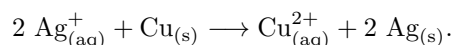
Sachant que la réaction est totale, déterminer :

a) L'avancement maximal ξ_{max} pour cette transformation

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

Entraînement 3.9 — 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) $\text{Cu}_{(s)}$ (c) Il n'y en a pas

.....

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

- (a) $1,5 \text{ mmol}$ (b) $2,5 \text{ mmol}$ (c) 0 mmol

.....

Entraînement 3.10 — 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 .

.....

Entraînement 3.11 — 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 .

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

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

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

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

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

Entraînement 3.12 — 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 .

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

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

Autour des réactions acido-basiques

Entraînement 3.13 — 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.

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

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

Entraînement 3.14 — Quelques combats de concentration.

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

a) Premier cas

(a) Une solution de pH = 1,0.

(b) Une solution de pH = 2,0.

.....

b) Deuxième cas

(a) Une solution avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) Une solution de pH = 3,0.

.....

c) Troisième cas

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

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

.....

d) Quatrième cas

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

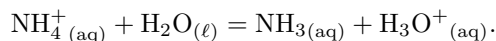
(b) Une solution de pH = 9,0.

.....

Entraînement 3.15 — 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 $[\text{NH}_3]$.

.....

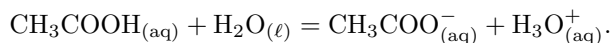
b) Sachant qu'on a $[\text{NH}_4^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer le pH de la solution.

.....

Entraînement 3.16 — 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 et corrigés

Fiche n° 1. Fondamentaux de la chimie des solutions

Réponses

1.1 a)	18 mmol	1.11 b)	$\frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$
1.1 b)	$1,1 \times 10^{22}$	1.12 a)	$\frac{n \times M}{V}$
1.2 a)	621 g	1.12 b)	$\frac{V \times C_m}{M}$
1.2 b)	51,8 mol	1.12 c)	$V = \frac{m}{C \times M}$
1.2 c)	$3,12 \times 10^{25}$	1.13 a)	25 mL
1.3 a)	$8,01 \times 10^{24}$	1.13 b)	$3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
1.3 b)	$1,75 \times 10^{-22}$	1.14 a)	7,2 g
1.3 c)	1 400	1.14 b)	600 g
1.4	Le cuivre	1.15 a)	2,2 mol
1.5 a)	1	1.15 b)	4,4 mol
1.5 b)	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.15 c)	2,2 mol
1.5 c)	$\text{pH}_0 - 2$	1.16 a)	0,128 mol
1.6 a)	$(\text{x}) = 2,85$ et $(\text{y}) = 5,80$	1.16 b)	0,128 mol
1.6 b)	$(\text{a}) = \text{H}_2\text{A}$, $(\text{b}) = \text{HA}^-$ et $(\text{c}) = \text{A}^{2-}$	1.16 c)	4,86 g
1.6 c)	HA^-	1.17 a)	3,4 g
1.6 d)	H_2A	1.17 b)	1,33
1.6 e)	A^{2-}	1.17 c)	Il a diminué
1.7 a)	Le premier	1.18 a)	①
1.7 b)	Le premier	1.18 b)	②
1.8 a)	$90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.18 c)	c
1.8 b)	$0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.19 a)	1,19 kg
1.9 a)	c	1.19 b)	0,44 kg
1.9 b)	$\frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$	1.19 c)	$12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1.10 a)	$0,28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.20	96 %
1.10 b)	$24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.21	a
1.11 a)	Aucune		

Corrigés

1.1 a) Par définition, on a :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6 \text{ g}}{12 \times 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 22 \times 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 11 \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

L'application numérique donne $n = 18 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

1.1 b) On a :

$$N = n \times \mathcal{N}_A = 18 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

L'application numérique donne $N = 1,1 \times 10^{22}$.

1.2 a) On peut écrire $m = 3 \ 106 \times 200 \times 10^{-3} \text{ g} = 621 \text{ g}$.

1.2 b) On a $n = \frac{621 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 51,8 \text{ mol}$.

1.2 c) Par définition, on a :

$$N = n \times \mathcal{N}_A = 51,8 \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

L'application numérique donne $N = 3,12 \times 10^{25}$.

1.3 a) Déjà, 24,0 cL d'eau pèsent 240 g, la quantité de matière correspondante est donc :

$$n = \frac{240 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13,3 \text{ mol}.$$

Il reste à calculer $N_0 = n \times \mathcal{N}_A = 13,3 \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 8,01 \times 10^{24}$.

1.3 b) Le rapport des volumes est :

$$R = \frac{24,0 \text{ cL}}{1,37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = \frac{2,40 \times 10^{-1} \text{ L}}{1,37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = \frac{2,40 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{1,37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 1,75 \times 10^{-22}.$$

1.3 c) Les N_0 molécules d'eau se retrouveront dans l'ensemble du volume V_{tot} , on considère donc qu'on prélève un volume $V = 24 \text{ cL}$ dans le volume total. Ainsi, le rapport des volumes nous donnera la proportion N de molécules d'eau prélevées par rapport à N_0 .

Ainsi, le nombre N de molécules d'eau initiales présentes dans le verre à la fin est :

$$N = N_0 \times R = 8 \times 10^{24} \times 1,75 \times 10^{-22} = 1\ 400.$$

1.4 On rappelle que $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$ et $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$. On a $\rho_{\text{Cu}} = \frac{m}{V} = \frac{178 \text{ g}}{20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 8\ 900 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. De même, on calcule $\rho_{\text{Fe}} = \frac{24 \times 10^3 \text{ g}}{3 \text{ L}} = 8\ 000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.5 c) On a $\text{pH}_0 = -\log_{10}(x/C^\circ)$ et $\text{pH} = -\log_{10}(100x/C^\circ) = -\log_{10}(100) - \log_{10}(x/C^\circ) = -2 + \text{pH}_0$.

1.6 c) Par lecture du diagramme de prédominance, il s'agit directement de l'espèce HA^- .

1.6 d) Commençons par calculer le pH de la solution. Il vaut $\text{pH} = -\log_{10}(1,0 \times 10^{-2}) = 2$. Une lecture du diagramme de prédominance montre que l'espèce H_2A prédomine.

1.6 e) On commence par calculer le pH de la solution ; il vaut $\text{pH} = -\log_{10}(a(\text{H}_3\text{O}^+))$.

Le produit ionique de l'eau est défini par $a(\text{H}_3\text{O}^+) \times a(\text{HO}^-) = K_e$, ainsi il vient $\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{K_e}{a(\text{HO}^-)}\right)$.

Donc, on a $\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-5}}\right) = 9$. Une lecture du diagramme de prédominance à $\text{pH} = 9$ montre que l'espèce A^{2-} prédomine.

1.7 a) La première concentration en masse du sel est de $267 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; la deuxième vaut $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.7 b) La première concentration du sucre est de $300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; la deuxième vaut $200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.8 a) La concentration en masse est donnée par $C_m = \frac{3 \times 6 \text{ g}}{20 \times 10^{-2} \text{ L}} = 90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.8 b) Une analyse dimensionnelle permet de retrouver que $C = \frac{C_m}{M} = \frac{90 \text{ g}}{344 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.9 a) Une concentration en quantité de matière s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, seule la dernière proposition est homogène (mais fausse).

1.9 b) La concentration de ces ions dans le mélange est donnée par le rapport de la quantité de matière sur le volume total, soit $[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$.

1.10 a) La masse m_1 de caféine est $m_1 = C_1 \times V_1 = 0,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,07 \text{ g}$. La concentration en masse dans la solution finale de volume $V = V_1 + V_2 = 250 \text{ mL}$ est donc : $C'_1 = \frac{m_1}{V} = \frac{0,07 \text{ g}}{250 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.10 b) La masse m_2 de sucre est $m_2 = C_2 \times V_2 = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 150 \times 10^{-3} \text{ L} = 6 \text{ g}$. La concentration en masse dans la solution finale de volume $V = V_1 + V_2 = 250 \text{ mL}$ est donc : $C'_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{6 \text{ g}}{250 \times 10^{-3} \text{ L}} = 24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.11 a) Une concentration en quantité de matière s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aucune de ces relations n'est homogène, elles ne peuvent donc pas être correctes.

1.11 b) Lors du mélange, la quantité de matière se conserve. La quantité de matière totale en sucre est

$$n = n_1 + n_2 = C_1 V_1 + C_2 V_2.$$

Le volume total du mélange est $V = V_1 + V_2$ (en négligeant la contraction des volumes). La concentration en quantité de matière du mélange en sucre est donc $C = \frac{n}{V} = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$.

1.12 a) On a $C_m = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V}$.

1.12 b) En partant de la relation précédente $C_m = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V}$, il vient $C_m \times V = n \times M$ puis $\frac{C_m \times V}{M} = n$.

1.12 c) On a $C_m = \frac{m}{V}$ et $C_m = M \times C$, ainsi $\frac{m}{V} = M \times C$. Soit alors $m = C \times M \times V$. Finalement, on a $V = \frac{m}{C \times M}$.

1.13 a) Lors d'une dilution, la quantité de matière prélevée à la solution mère est conservée dans la solution fille. Ainsi, on a $C V_i = C_f V_f$ et donc :

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C} = \frac{20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}}{80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

L'application numérique donne $V_i = 25 \text{ mL}$.

1.13 b) La même démarche donne $C_m V_m = C_f V_f$, soit :

$$C_f = \frac{C_m V_m}{V_f} = \frac{40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L}}{250 \times 10^{-3} \text{ L}}.$$

L'application numérique donne $C_f = 3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.14 a) Dans 20 mL d'une solution saturée en sel, on a $m = 358 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} = 7,2 \text{ g}$ de sel.

1.14 b) Dans 300 mL, on peut dissoudre $m = 2 \times 10^3 \text{ g} \times 300 \times 10^{-3} \text{ L} = 600 \text{ g}$ de sucre.

1.15 a) On a $n = C \times V = \frac{C_m}{M} \times V = \frac{1220 \text{ g}}{138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,2 \text{ mol}$.

1.15 b) La dissolution de K_2CO_3 donne deux ions K^+ . Ainsi, on a $n_1 = 2 \times n = 4,4 \text{ mol}$.

1.15 c) La dissolution de K_2CO_3 donne un ion CO_3^{2-} . Ainsi, on a $n_2 = n = 2,2 \text{ mol}$.

1.16 a) La quantité de matière de fluorure de calcium que l'on a dissoute est $n = \frac{10 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,128 \text{ mol}$.

1.16 b) Une entité CaF_2 libère un ion Ca^{2+} . Ainsi, en solution, on retrouve $n_{\text{Ca}^{2+}} = 0,128 \text{ mol}$.

1.16 c) Une entité CaF_2 libère deux ions F^- . Ainsi, en solution, on retrouve $n_{\text{F}^-} = 0,256 \text{ mol}$. Cela représente une masse $m_{\text{F}^-} = 0,256 \text{ mol} \times 19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,86 \text{ g}$.

1.17 a) La masse maximale que l'on peut dissoudre dans ce volume est :

$$m_{\max} = s \times V = 330 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,6 \text{ g}.$$

Sur les 10 g introduits, il reste donc 3,4 g non dissous.

1.17 b) La masse volumique de la solution tient compte de la masse du soluté et du solvant (on ne tient pas compte de la masse non dissoute). Ainsi $\rho = \frac{6,6 \text{ g} + 20 \text{ g}}{20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,33 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. La densité est donc $d = 1,33$.

1.17 c) Comme la densité réelle augmente à masse constante, il s'agit d'une diminution de volume. On parle d'effet de contraction de volume lors d'une dissolution.

1.18 a) La courbe ① car on retrouve l'ordre de grandeur de la densité égale à 1.

1.18 b) La courbe ② car elle présente une densité plus faible que l'eau et peut se retrouver liquide à 230 °C d'après les températures d'ébullition de l'huile et de l'éthanol dans le tableau.

1.18 c) L'eau se vaporise à 100 °C sous pression atmosphérique, cela se confirme par l'arrêt de la courbe de densité du liquide sur le graphe.

1.19 a) Prenons 1 L de solution. La densité vaut 1,19. Cette solution pèse donc $m = 1,19 \text{ kg}$.

1.19 b) Cette solution contient $m_{\text{HCl}} = 37 \% \times 1,19 \times 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 0,44 \text{ kg}$ d'acide pur.

1.19 c) La quantité de matière d'acide chlorhydrique pur contenu dans ce litre de solution est :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,44 \times 10^3 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 12 \text{ mol}.$$

Ainsi, la concentration en quantité de matière de ce litre de solution est $C = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.20 Prenons 1 L de solution. Cette solution contient $n = 18 \text{ mol}$ d'acide pur. Soit une masse en acide $m_{\text{acide}} = n \times M = 18 \text{ mol} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1764 \text{ g} = 1,764 \text{ kg}$. Ce litre de solution présente une densité $d = 1,84$, donc il pèse 1,84 kg. Ainsi, le titre massique vaut :

$$t = \frac{1,764}{1,84} = 96 \ \%.$$

1.21 La masse de la solution est $m = \rho \times V = 0,789 \times 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 10\,000 \text{ L} = 7\,890 \text{ kg}$. Elle contient 95,4 % d'éthanol pur, soit une masse :

$$m_{\text{EtOH}} = 0,954 \times 7\,890 \text{ kg} = 7\,527,06 \text{ kg}.$$

Cela représente une quantité de matière :

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{m}{M} = \frac{7\,527,06 \text{ kg}}{46,07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 163\,383 \text{ mol} = 163 \text{ kmol}.$$

Fiche n° 2. Fondamentaux de la chimie en phase gazeuse

Réponses

2.1	$\frac{RT}{P}$	2.9 a)	$\frac{1}{V_0} \sum_{k=0}^N P_k V_k$	2.12 f)	0,21 bar
2.2 a)	12,5 L · mol ⁻¹	2.9 b)	P_0	2.13 a)	4n - 2ξ
2.2 b)	24,9 L · mol ⁻¹	2.9 c)	$\frac{N(N+1)}{2} P_0$	2.13 b)	$\frac{2n-\xi}{2n} P_i$
2.2 c)	495 L · mol ⁻¹	2.9 d)	$\frac{Nn_0RT_0}{V_0}$	2.13 c)	$\frac{\xi}{2-\xi} P_i$
2.2 d)	24,9 L · mol ⁻¹	2.10 a)	151 mmol	2.13 d)	$\frac{(n-\xi)}{4n} P_i$
2.3	(c)	2.10 b)	0,788	2.13 e)	$\frac{3(n-\xi)}{4n} P_i$
2.4 a)	(b)	2.10 c)	0,21	2.14	(c)
2.4 b)	(c)	2.10 d)	213 mbar	2.15 a)	0
2.4 c)	(d)	2.10 e)	8 mmol	2.15 b)	-2
2.4 d)	(a)	2.10 f)	0,162	2.15 c)	+2
2.5	(b)	2.10 g)	164 mbar	2.15 d)	-1
2.6 a)	0,078 g · L ⁻¹	2.10 h)	51 mbar	2.16 a)	$\frac{P_{\text{NH}_3}^2 (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$
2.6 b)	24,8 L · mol ⁻¹	2.11 a)	faux	2.16 b)	$\frac{(P^\circ)^5}{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{O}_2}}$
2.6 c)	2 g · mol ⁻¹	2.11 b)	faux	2.16 c)	$\frac{[\text{CO}_2] (P^\circ)^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^2 C^\circ}$
2.6 d)	H ₂	2.11 c)	vrai	2.16 d)	$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] P^\circ}{P_{\text{CO}_2} C^\circ}$
2.7 a)	RT	2.11 d)	faux	2.17	(c)
2.7 b) ...	$RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$	2.12 a)	4 bar		
2.7 c)	0	2.12 b)	0,78 bar		
2.8	(a)	2.12 c)	2 × 10 ⁻⁴ bar		
		2.12 d)	9 × 10 ¹ bar		
		2.12 e)	6 × 10 ⁻³ bar		

Corrigés

2.1 Par définition, le volume molaire s'écrit $V_m = \frac{V}{n}$, soit $V_m = \frac{RT}{P}$ par identification avec l'équation d'état des gaz parfait ($PV = nRT$). Le volume molaire est indépendant de la nature chimique du gaz : il ne dépend que des conditions de température et de pression.

2.2 a) Pour un gaz parfait, on a $V_m = \frac{RT}{P}$. Ici, $P = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 150 \text{ K}$. L'application numérique donne : $V_m = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 150 \text{ K}}{1,00 \times 10^5 \text{ Pa}} = 12,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.2 b) Pour un gaz parfait, on a $V_m = \frac{RT}{P}$. Ici, $P = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 300 \text{ K}$. Par rapport au cas a), la pression est inchangée et la température est doublée : le volume molaire est donc doublé. On peut le vérifier par l'application numérique : $V_m = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1,00 \times 10^5 \text{ Pa}} = 24,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.2 c) Pour un gaz parfait, on a $V_m = \frac{RT}{P}$. Ici, $P = 5,000 \times 10^3 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$. L'application numérique donne : $V_m = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{5,000 \times 10^3 \text{ Pa}} = 495 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.2 d) Pour un gaz parfait, on a $V_m = \frac{RT}{P}$. Ici, $P = 5,00 \times 10^4 \text{ Pa}$ et $T = 150 \text{ K}$. Par rapport au cas a), la pression est divisée par deux et la température est inchangée : le volume molaire est donc doublé, comme dans le cas b). On peut le vérifier par l'application numérique : $V_m = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 150 \text{ K}}{5,00 \times 10^4 \text{ Pa}} = 24,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.3 On note V_m le volume molaire du gaz sous ces conditions. La masse de gaz est :

$$m = n \times M = \frac{V}{V_m} M$$

en exprimant n via la définition du volume molaire, à savoir $V_m = \frac{V}{n}$. Ainsi, la masse est proportionnelle au produit MV , la valeur V_m ne dépendant pas de la nature chimique du gaz.

En convertissant les volumes en litres (par exemple), les applications numériques donnent une masse de $20/V_m$ pour l'hélium, $24/V_m$ pour le dioxygène (avec $M(\text{O}_2) = 2M(\text{O})$), $28/V_m$ pour le diazote (avec $M(\text{N}_2) = 2M(\text{N})$) et $20/V_m$ pour le dihydrogène (avec $M(\text{H}_2) = 2M(\text{H})$) : la réponse **(c)** est la bonne.

2.4 a) Cette loi stipule que, à pression et quantité de matière fixées, le rapport volume/température est constant, c'est-à-dire que le volume est une fonction linéaire de la température. La représentation graphique $V = f(T)$ est donc une droite : c'est la réponse **(b)**.

2.4 b) Cette loi stipule que, à pression et température fixées, le rapport volume/quantité de matière (appelé volume molaire) est constant, c'est-à-dire que le volume est une fonction linéaire de la quantité de matière. La représentation graphique $V = f(n)$ est donc une droite : c'est la réponse **(c)**.

2.4 c) Cette loi stipule que, à volume et quantité de matière fixés, le rapport pression/température est constant, c'est-à-dire que la pression est une fonction linéaire de la température. La représentation graphique $P = f(T)$ est donc une droite : c'est la réponse **(d)**.

2.4 d) Cette loi stipule que, à température et quantité de matière fixées, le produit pression $\times$ volume est constant, c'est-à-dire que la pression est une fonction inverse du volume. La représentation graphique $P = f(V)$ est donc une branche d'hyperbole : c'est la réponse **(a)**.

2.5 L'équation d'état d'un gaz parfait est $PV = nRT$.

Ainsi, si l'on fait subir une transformation isotherme (T est une constante) à une quantité de matière donnée (n est une constante) d'un gaz parfait, alors le produit PV est identique à chaque instant de la transformation. Dans notre cas, en notant P_1 la pression du gaz dans la bouteille, V_1 le volume du gaz contenu dans la bouteille, P_2 la pression du gaz respiré (égale à la pression atmosphérique, soit 1 bar) et V_2 le volume de gaz que le plongeur peut respirer, on a $P_1 V_1 = P_2 V_2$ ou encore $V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1$.

L'application numérique donne :

$$V_2 = \frac{200 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \times 12 \text{ L} = 2400 \text{ L}.$$

Une bouteille de 12 L remplie d'air comprimé à 200 bar contient donc l'équivalent de 2400 L d'air à la pression atmosphérique.

2.6 a) Par définition, on a $\rho = \frac{m}{V}$.

Sachant que $m = 0,70 \text{ mg}$ et $V = 0,0090 \text{ L}$, l'application numérique donne $\rho = 0,078 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.6 b) Pour un gaz parfait, on a $V_m = \frac{RT}{P}$. Ici, on a $P = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$. Finalement, on trouve $V_m = 0,0248 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6 c) On sait que $\rho = \frac{m}{V}$, $V_m = \frac{V}{n}$ et $M = m/n$. On en déduit $M = \rho \times V_m = 24,8 \times 0,078 \sim 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6 d) On a trouvé $M \sim 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sachant qu'on a $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et que le corps simple formé par l'hydrogène est le dihydrogène H_2 , on déduit que $M(\text{H}_2) \sim 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en conclut que le gaz formé est H_2 .

2.7 a) En identifiant $V_m = \frac{V}{n}$ dans l'équation d'état d'un gaz parfait, on obtient $PV_m = RT$.

2.7 b) En identifiant $V_m = \frac{V}{n}$ dans l'équation d'état de van der Waals et en développant le produit, on obtient $PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$.

2.7 c) En identifiant les deux expressions obtenues précédemment, on constate qu'elles sont identiques si, et seulement si, $a = b = 0$.

2.8 Intuitivement, il semble que la pression totale doit être supérieure à chacune des pressions des bouteilles individuelles. En modélisant tous les gaz comme des gaz parfaits, la pression correspond exactement à la somme des pressions des différentes bouteilles. En effet, pour chaque bouteille, $n_i = \frac{P_i V_i}{RT}$, avec $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V$ (toutes les bouteilles sont de même volume). Après mélange, la bouteille finale contient une quantité de matière $n = \sum_i n_i$, donc la pression totale s'exprime $P_{\text{tot}} = \sum_i P_i$ (loi de Dalton). On remarque que la pression des gaz dans chaque bouteille correspond à la pression partielle dans le mélange obtenu.

2.9 a) Les gaz étant parfaits, chaque contenant initial vérifie l'équation d'état des gaz parfaits, c'est-à-dire que le contenant k contient une quantité de matière $n_k = \frac{P_k V_k}{RT}$. Une fois l'ensemble des contenants transvasé dans le flacon, ce dernier contient une quantité de matière $n = \sum_k n_k$. Le mélange obtenu se comportant *a priori* lui aussi comme un gaz parfait, on a $P = \frac{nRT_0}{V_0} = \frac{RT_0 \sum_k n_k}{V_0}$. En injectant l'expression de n_k , il vient $P = \frac{1}{V_0} \sum_{k=0}^N P_k V_k$.

2.9 b) En partant de l'expression $P = \frac{1}{V_0} \sum_{k=0}^N P_k V_k$ obtenue précédemment, on obtient $P = \frac{P_0}{N} \sum_{k=0}^N 1 = P_0$.

2.9 c) En partant de l'expression $P = \frac{1}{V_0} \sum_{k=0}^N P_k V_k$ obtenue précédemment, on obtient $P = P_0 \frac{V_0}{V_0} \sum_{k=0}^N k$.

On reconnaît la somme des entiers naturels de 1 à N . Ainsi, on a $P = \frac{N(N+1)}{2} P_0$.

2.9 d) En partant de $P = \frac{1}{V_0} \sum_{k=0}^N P_k V_k$ (obtenu précédemment), on obtient $P = \frac{n_0 RT_0}{V_0} \sum_{k=0}^N 1 = \frac{N n_0 RT_0}{V_0}$.

2.10 a) On a $n_{\text{tot}} = 119 \text{ mmol} + 24 \text{ mmol} = 151 \text{ mmol}$.

2.10 b) On a $x_{\text{ins}}(\text{N}_2) = \frac{n_{\text{ins}}(\text{N}_2)}{n_{\text{tot}}} = \frac{119 \text{ mmol}}{151 \text{ mmol}} = 0,788$. Sachant que la même quantité de matière totale est inspirée et expirée et que la quantité de diazote est inchangée, on retrouve naturellement la fraction molaire du mélange expiré.

2.10 c) On a $x_{\text{ins}}(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{ins}}(\text{O}_2)}{n_{\text{tot}}} = \frac{32 \text{ mmol}}{151 \text{ mmol}} = 0,21$. On peut aussi considérer la quantité totale : on trouve $x(\text{O}_2) = 1 - 0,788 = 0,212$.

2.10 d) On a $P_{\text{ins}}(\text{O}_2) = x_{\text{ins}}(\text{O}_2) \times p_{\text{tot}} = 0,212 \times 1\,013 \text{ mbar} = 213 \text{ mbar}$. On peut aussi considérer la pression totale : on a $P_{\text{O}_2} = 1\,013 \text{ mbar} - 800 \text{ mbar} = 213 \text{ mbar}$.

2.10 e) On a $n_{\text{exp}}(\text{CO}_2) = n_{\text{tot}} - n_{\text{exp}}(\text{N}_2) - n_{\text{exp}}(\text{O}_2) = 151 \text{ mmol} - 119 \text{ mmol} - 24 \text{ mmol} = 8 \text{ mmol}$.

2.10 f) On a $x_{\text{exp}}(\text{CO}_2) = x_{\text{tot}} - x_{\text{exp}}(\text{N}_2) - x_{\text{exp}}(\text{O}_2) = 1 - 0,788 - 0,050 = 0,162$.

2.10 g) On a $P_{\text{exp}}(\text{O}_2) = x_{\text{exp}}(\text{O}_2) \times p_{\text{tot}} = 0,162 \times 1\,013 \text{ mbar} = 164 \text{ mbar}$.

2.10 h) On a $P_{\text{exp}}(\text{CO}_2) = x_{\text{exp}}(\text{CO}_2) \times p_{\text{tot}} = 0,050 \times 1\,013 \text{ mbar} = 51 \text{ mbar}$. On peut aussi considérer la pression totale : on a $P_{\text{CO}_2} = 1\,013 \text{ mbar} - 800 \text{ mbar} - 162 \text{ mbar} = 51 \text{ mbar}$.

2.11 a) Si les pressions partielles sont égales, alors les quantités de matière sont égales d'après la loi de Dalton : la proposition est fausse.

2.11 b) Si les fractions molaires sont égales, alors les quantités de matière sont égales, par définition de la fraction molaire : la proposition est fausse.

2.11 c) Les gaz étant différents, ils n'ont pas la même masse molaire ; donc, si leurs quantités de matière sont égales, leurs masses ne peuvent pas l'être : la proposition est vraie.

2.11 d) Si les volumes sont identiques, alors les quantités de matière sont identiques, par définition du volume molaire : la proposition est fausse.

2.12 a) On a $P_{\text{N}_2} = 0,04 \times 90 \text{ bar} = 4 \text{ bar}$, en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.12 b) On a $P_{\text{N}_2} = 0,78 \times 1,000 \text{ bar} = 0,78 \text{ bar}$, en considérant le bon nombre de chiffres significatifs.

2.12 c) On a $P_{\text{N}_2} = 0,03 \times 600 \times 1 \times 10^{-5} \text{ bar} = 2 \times 10^{-4} \text{ bar}$, avec le bon nombre de chiffres significatifs.

2.12 d) On a $P_{\text{CO}_2} = 0,96 \times \frac{9 \times 10^6 \text{ Pa}}{1\,013 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{bar}^{-1}} = 9 \times 10^1 \text{ bar}$, avec le bon nombre de chiffres significatifs.

2.12 e) On a $P_{\text{CO}_2} = 0,95 \times 600 \times 10^{-5} \text{ bar} = 6 \times 10^{-3} \text{ bar}$, avec le bon nombre de chiffres significatifs.

2.12 f) On a $P_{\text{O}_2} = 0,21 \times 1,000 \text{ bar} = 0,21 \text{ bar}$.

2.13 a) On a $n_{\text{tot}}(t) = n_{\text{N}_2}(t) + n_{\text{H}_2}(t) + n_{\text{NH}_3}(t) = (n - \xi(t)) + (3n - 3\xi(t)) + 2\xi(t) = 4n - 2\xi(t)$.

La quantité de matière totale dépend de l'avancement. La réaction ayant lieu dans un volume constant et la température étant constante, la pression dépendra elle aussi de l'avancement si l'on considère des gaz parfaits.

2.13 b) On sait que $P_{\text{tot}}(t) = n_{\text{tot, gazeux}}(t) \frac{RT}{V}$ avec V le volume et T la température du système (constantes).

Pour l'état initial, on a $P_i = 4n \frac{RT}{V}$. Pour un état intermédiaire quelconque, étant donné la réponse à la question précédente, on a $P_{\text{tot}}(t) = (4n - 2\xi) \times \frac{RT}{V} = \frac{4n - 2\xi}{4n} P_i = \frac{2n - \xi}{2n} P_i$.

2.13 c) On a $P_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} P_{\text{tot}}(t) = \frac{n_{\text{NH}_3}(t)}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}(t) = \frac{2\xi}{4n - 2\xi} P_{\text{tot}}(t) = \frac{2\xi}{4n - 2\xi} \frac{2n - \xi}{2n} P_i = \frac{\xi}{2n} P_i$.

2.13 d) On a $P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_{\text{tot}}(t) = \frac{n_{\text{N}_2}(t)}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}(t) = \frac{n - \xi}{4n - 2\xi} \frac{2n - \xi}{2n} P_i = \frac{n - \xi}{4n} P_i$.

2.13 e) On a $P_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{H}_2}(t)}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}(t) = \frac{3n - 3\xi}{4n - 2\xi} P_{\text{tot}}(t) = \frac{3n - 3\xi}{4n - 2\xi} \frac{2n - \xi}{2n} P_i = \frac{3(n - \xi)}{4n} P_i$.

Les résultats obtenus sont cohérents car on remarque que la loi de Dalton est vérifiée : $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{NH}_3}$.

2.14 L'activité a d'un gaz s'exprime $a = \frac{P_i}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle du gaz i dans le mélange et P° la pression de référence (1 bar). Pour un gaz parfait, cette pression partielle s'exprime $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ avec n_i la quantité de matière du gaz i dans le mélange, T la température du mélange et V le volume total du mélange. Si l'on ajoute 20 moles de dioxygène alors n_i triple : la pression P_i et donc l'activité sont triplées (la réponse (a) est exclue). Si l'on agrandit l'enceinte à 4 m^3 alors V est doublée : l'activité est divisée de moitié (la réponse b est exclue). Si l'on double la température alors l'activité double, à condition de considérer la température absolue, qui s'exprime en kelvins. Ici la température est de 25°C , soit 298 K , dont le double vaut 596 K , soit 323°C (la réponse (d) est exclue, la réponse (c) est correcte).

2.15 a) On a $Q_1 = \frac{n_1^2 n_2^3}{n_3^3 n_4^2}$. La grandeur P° n'apparaît pas, elle est à la puissance 0. On constate que le résultat simplifié est bien sans dimension, conformément à la définition d'un quotient de réaction.

2.15 b) On a $Q_2 = \frac{n_1^4 n_2^2}{n_3 n_4^3 n_{\text{tot}}^2} \frac{P^2}{(P^\circ)^2}$. La grandeur P° est à la puissance -2 . On constate que le résultat simplifié est bien sans dimension, conformément à la définition d'un quotient de réaction.

2.15 c) On a $Q_3 = \frac{n_1^5 n_{\text{tot}}^2}{n_2^3 n_3^4} \frac{c_1^2}{(C^\circ)^2} \frac{(P^\circ)^2}{P^2}$. La grandeur P° est à la puissance $+2$. On constate que le résultat simplifié est bien sans dimension, conformément à la définition d'un quotient de réaction.

2.15 d) On a $Q_4 = \frac{n_1^3}{n_2^2 n_{\text{tot}}} \frac{c_1^2 C^\circ}{c_2^3} \frac{P}{P^\circ}$. La grandeur P° est à la puissance -1 . On constate que le résultat simplifié est bien sans dimension, conformément à la définition d'un quotient de réaction.

2.16 a) L'activité d'un gaz parfait dans un mélange vaut le rapport de sa pression partielle sur la pression de référence, le tout à la puissance de son coefficient stœchiométrique : on trouve $Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \frac{(P^\circ)^4}{(P^\circ)^2} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} (P^\circ)^2$.

2.16 b) L'activité d'un corps pur en phase condensée vaut 1, donc $a_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1$: ainsi, $Q = \frac{1(P^\circ)^4 P^\circ}{P_{\text{H}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{(P^\circ)^5}{P_{\text{H}}^4 P_{\text{O}_2}}$.

2.16 c) L'activité d'un solvant vaut 1, donc $a_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1$; l'activité d'un soluté en solution vaut le rapport de sa concentration dans la solution sur la concentration de référence à la puissance son coefficient stœchiométrique : on trouve $Q = \frac{1 \times [\text{CO}_2] P^\circ (P^\circ)^2}{C^\circ P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^2} = \frac{[\text{CO}_2] (P^\circ)^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^2 C^\circ}$.

2.16 d) L'activité d'un solvant vaut 1, donc $a_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1$: on trouve $Q = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] P^\circ}{1 \times C^\circ P_{\text{CO}_2}}$.

2.17 On est à l'équilibre donc le quotient de réaction vaut la constante d'équilibre.

On a $K = Q = \frac{a(\text{CO}_2(\text{aq}))}{a(\text{CO}_2(\text{g}))} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/C^\circ}{P(\text{CO}_2(\text{g}))/P^\circ} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{P(\text{CO}_2(\text{g}))} \frac{P^\circ}{C^\circ} = \frac{7,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3,0 \text{ bar}} \times \frac{1,00 \text{ bar}}{1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,050$.

Fiche n° 3. Réactions chimiques

Réponses

3.1 a) $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$

3.1 b) $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

3.1 c) $2 \text{NO} + 2 \text{CO} = \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$

3.1 d) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- = 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$

3.1 e) $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 = 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$

3.1 f) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

3.2 a) $n_1 - \xi$

3.2 b) $n_2 - 3\xi$

3.2 c) 2ξ

3.3 $\textcircled{\text{d}}$

3.4 $\textcircled{\text{e}}$

3.5 a) $\frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}$

3.5 b) $\frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}$

3.5 c) $\frac{a(\text{HO}^-)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}^2}$

3.5 d) $K^\circ = \frac{K_A}{K_e}$

3.5 e) $10^{4,75}$

3.6 a) $\textcircled{\text{a}}$

3.6 b) $\textcircled{\text{a}}$

3.6 c) $\textcircled{\text{b}}$

3.6 d) $\textcircled{\text{c}}$

3.7 $\textcircled{\text{b}}$

3.8 a) $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

- 3.8 b) $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$
- 3.9 a) $\textcircled{\text{a}}$
- 3.9 b) $\textcircled{\text{a}}$
- 3.10 a) $\frac{(C^\circ(V_1 + V_2))^2}{(C_1V_1 - \xi) \times (C_2V_2 - \xi)}$
- 3.10 b) $\xi^2 - \xi(C_1V_1 + C_2V_2) + C_1C_2V_1V_2 - \frac{[C^\circ(V_1 + V_2)]^2}{K^\circ} = 0$
- 3.11 a) $\xi_v^2(1 - K^\circ) + \xi_v K^\circ(C_1 + C_2) - K^\circ C_1 C_2 = 0$
- 3.11 b) $\xi_v^2 + \xi_v(C_2 + K^\circ C^\circ) - K^\circ C_1 C^\circ = 0$
- 3.11 c) $\xi^2(K^\circ - 1) - \xi K^\circ(n_1 + n_2) + K^\circ n_1 n_2 = 0$
- 3.11 d) $4K^\circ \xi^2 - \xi \left(4K^\circ n + \frac{P^\circ V}{RT} \right) + K^\circ n^2 = 0$
- 3.11 e) $\xi^2(4K^\circ P + P^\circ) - \xi(4nK^\circ P + nP^\circ) + K^\circ n^2 P = 0$
- 3.12 a) $7,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 3.12 b) $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 3.13 a) 1,3
- 3.13 b) 12
- 3.14 a) $\textcircled{\text{a}}$
- 3.14 b) $\textcircled{\text{a}}$
- 3.14 c) $\textcircled{\text{a}}$
- 3.14 d) $\textcircled{\text{b}}$
- 3.15 a) $\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$
- 3.15 b) 8,9
- 3.16 a) $\xi_v^2 + K_A C^\circ \xi_v - K_A C_1 C^\circ = 0$
- 3.16 b) $8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 3.16 c) 3,9

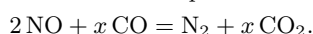
Corrigés

3.1 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 : $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$.

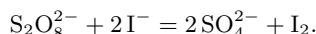
3.1 b) Initialement, les charges ne sont pas équilibrées. Il faut mettre 2Ag^+ pour ajuster les charges. Enfin, on équilibre l'élément Ag en mettant un coefficient 2 au produit Ag. On obtient $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$.

3.1 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 :



En raisonnant sur l'atome d'oxygène, on trouve $2 + x = 2x$, soit $x = 2$.

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



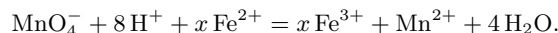
On s'aperçoit que les charges sont *de facto* ajustées. La réaction est équilibrée !

3.1 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 : $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 = 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$.

3.1 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 $x = 5$.

3.2 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 :

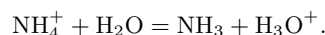
	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
État initial	n_1		n_2		0
État final	$n_1 - \xi$		$n_2 - 3\xi$		2ξ

3.3 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).

3.4 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).

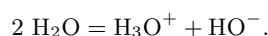
3.5 a) D'après la loi d'action de masse, on a $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{HO}^-)_{\text{eq}}}$.

3.5 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 : $K_A = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_4^+)_{\text{eq}} \times a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}$.

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

3.5 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 $K^\circ = \frac{K_A}{K_e}$.

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

3.6 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.

3.6 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.

3.6 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.

3.6 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.

3.7 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.

3.8 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 $\xi_{\max} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

3.8 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	$n_1 - 2\xi_{\max}$	$n_2 - 13\xi_{\max}$	$8\xi_{\max}$	$10\xi_{\max}$

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

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

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

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

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

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

Le réactif limitant est donc Ag^+ .

3.9 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	$n_1 - 2\xi_{\max}$	$n_2 - \xi_{\max}$	$\xi_{\max}$	$2\xi_{\max}$

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 $\xi_{\max} = \frac{n_1}{2} = 2,5 \text{ mmol}$.

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

3.10 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 :

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

3.10 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.

3.12 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 $\xi_{v,\max} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit donc que $\xi_v = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.12 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.

3.13 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 :

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

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 :

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

3.14 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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

3.14 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.

3.14 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.

3.15 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 :

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

3.15 b) Numériquement, on trouve :

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

3.16 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 :

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

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

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