

# SERIE D'EXERCICES COURS 4

## ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

### EXERCICE ①

Ennemi numéro un des cafetières, le tartre s'y installe au quotidien. Il peut rendre ces machines inutilisables et altérer le goût du café. Pour préserver ces appareils, il est donc indispensable de les détartrer régulièrement. Plusieurs fabricants d'électroménager recommandent d'utiliser des détartrants à base d'acide lactique  $C_3H_6O_3$  ; en plus d'être efficace contre le tartre, cet acide est biodégradable et non corrosif pour les pièces métalliques se trouvant à l'intérieur des cafetières.

L'objectif de cet exercice est d'étudier les propriétés de la réaction de l'acide lactique avec l'eau. Pour cela on prépare deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de cet acide et on fait deux mesures différentes :

Solution ( $S_1$ ) : Son volume  $V_1$  ; sa concentration  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; la mesure de pH de cette solution donne la valeur  $\text{pH}_1 = 2,44$ .

Solution ( $S_2$ ) : Son volume  $V_2$  ; sa concentration  $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; sa conductivité  $\sigma = 17,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Données : Les conductivités molaires ioniques à  $25^\circ\text{C}$  :

$$\lambda_{C_3H_5O_3^-} = \lambda_1 = 4,00 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda_{H_3O^+} = \lambda_2 = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Donner la définition d'un acide au sens de Bronsted.
- Construire le tableau d'avancement de la réaction de l'acide lactique avec l'eau en utilisant les grandeurs suivantes : le volume  $V$ , la concentration  $C$ , l'avancement  $x$ , et l'avancement de la réaction à l'équilibre  $x_{\text{éq}}$ .
- Etude de la solution  $S_1$  :
  - Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$  de la solution ( $S_1$ ), en fonction de  $C_1$  et  $\text{pH}_1$ . Calculer  $\tau_1$ . Conclure. (1 pt)
  - Montrer que l'expression de  $Q_{r,\text{éq}1}$ , le quotient de la réaction à l'équilibre pour la solution ( $S_1$ ), s'écrit sous la forme :  $Q_{r,\text{éq}1} = \frac{C_1 \cdot \tau_1^2}{1 - \tau_1}$ .
  - Déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_1$  de la réaction produit dans la solution ( $S_1$ ).
- Etude de la solution  $S_2$  :
  - Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la solution ( $S_2$ ), en fonction de  $\sigma$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $C_2$ . Calculer  $\tau_2$ .
  - Vérifier que la valeur de pH de la solution ( $S_2$ ) est  $\text{pH}_2 = 3,34$ . (0,5 pt)
  - Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_2$  de la réaction produit dans la solution ( $S_2$ ).
- Exploitation des résultats des questions 3 et 4 :
  - En comparant les valeurs de  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , Déduire l'influence de la concentration initiale sur le taux d'avancement final.
  - En comparant les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$ , que peut-on déduire ?

### EXERCICE ②

L'acide méthanoïque (appelé aussi acide formique) est le plus simple des acides carboxyliques. Sa formule chimique est  $HCOOH$ . Sa base conjuguée est l'ion méthanoate (formiate) de formule  $HCOO^-$ . Il s'agit d'un acide faible qui se présente sous forme de liquide incolore à odeur pénétrante.

On prépare, à une solution aqueuse ( $S$ ) d'acide méthanoïque de concentration  $c = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  et de volume  $V = 1\text{L}$ . La mesure de la conductivité de la solution ( $S$ ) donne :  $\sigma = 4,0 \times 10^{-2} \text{ S/m}$

- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.
- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction en fonction de  $C$ ,  $V$ ,  $x$  et  $x_{\text{éq}}$
- Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  et la concentration  $H_3O^+$  éq.

4 Monter que le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction est :

$$\tau = \frac{\sigma}{C(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad \text{Calculer sa valeur. Et conclure.}$$

5 Trouver l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction d'acide méthanoïque et l'eau en fonction de  $C$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

6 On réalise la même étude, en utilisant une solution d'acide méthanoïque ( $S'$ ) de concentration  $C'$  tel que :  $C' < C$ .

a - Donner la nouvelle valeur de la constante d'équilibre  $K'$  (une justification est demandée)

b - Choisir la valeur du  $\tau'$  de la solution ( $S'$ ), parmi les valeurs suivantes : 31,5%, 19,78%, 5,8%

7 On réalise une autre étude, en utilisant une solution ( $S''$ ) d'acide benzénique de concentration  $C''$  tel que :  $C'' = C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Soit  $\tau''$  le taux d'avancement final de la réaction d'acide benzénique avec l'eau. Comparer  $\tau''$  avec  $\tau$  (la valeur trouvée en question 4), justifier votre réponse.

La constante d'équilibre associée à la réaction d'acide benzénique avec l'eau est :

$$K'' = 6,4 \times 10^{-5}$$

Données à 25°C:  $\lambda_1 = \lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$  et  $\lambda_2 = \lambda_{HCOO^-} = 5,46 \times 10^{-3} \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$

### EXERCICE 3

L'acide nitreux a pour formule  $HNO_2$ . Son nom systématique est : acide dioxonitrique (III) ou acide nitrique III, Ses sels sont appelés nitrites.

Le but de cet exercice est de savoir si cet acide se dissocie totalement ou partiellement dans l'eau ainsi que de prévoir l'effet de sa dilution sur le taux d'avancement final et sur la constante d'équilibre.

1-Définir ce qu'un acide au sens de Bronsted.

2-Ecrire la réaction de l'acide nitreux avec l'eau et déterminer les couples acide/base mis en jeu.

3-On introduit une masse  $m$  de l'acide nitreux dans de l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse de volume  $V_1 = 200 \text{ mL}$  et de concentration molaire en soluté apporté  $C_1$ . La mesure du pH de la solution donne  $\text{pH} = 2,53$ . La masse molaire de l'acide nitreux vaut :  $M = 47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une étude expérimentale a montré que le taux d'avancement final vaut  $\tau_1 = 14,62 \%$ .

a-La transformation étudiée est-elle limitée ou totale ? justifier.

b-Dresser le tableau d'avancement de la réaction en question en fonction de  $C_1, V, x$  et  $x_{\text{éq}}$ .

c-Montrer que le taux d'avancement final de cette réaction peut s'écrire sous la forme:  $\tau = \frac{1}{C_1 \cdot 10^{\text{pH}}}$

d-Déduire la valeur de  $C_1$  et la valeur de la masse  $m$ .

e-Calculer la conductivité  $\sigma$  de cette solution à l'équilibre. (Rappel  $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$ ).

Données :  $\lambda_{NO_2^-} = \lambda_1 = 7,18 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_{H_3O^+} = \lambda_2 = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

f-Montrer que le quotient de la réaction à l'équilibre s'écrit :  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{C_1 \tau^2}{1-\tau}$

Déduire la valeur de  $K_1$  la constante d'équilibre liée à sa réaction.

4-On dilue la solution aqueuse d'acide nitreux 20 fois, on obtient une solution ( $S_2$ ) de concentration molaire apportée  $C_2$ . La mesure de pH de cette solution à l'équilibre donne la valeur  $\text{pH}_2 = 3,3$ .

Calculer  $C_2$ . En déduire la valeur de  $\tau_2$  le taux d'avancement final.

Montrer que la constante d'équilibre associée à cette réaction s'écrit :  $K_2 = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C_2 \cdot 10^{-\text{pH}}}$ . Calculer sa valeur.

En déduire l'effet de la dilution sur le taux d'avancement final et sur la constante d'équilibre.

5. On réalise une autre étude en utilisant une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_1$ . Soit  $\tau_3$  le taux d'avancement final de la réaction d'acide éthanoïque avec l'eau. Sachant que la constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K = 1,78 \cdot 10^{-5}$ . Choisir la bonne réponse :

$$\tau_3 > \tau_1$$

$$\tau_3 < \tau_1$$

$$\tau_3 = \tau_1$$