BURHAN

État d'équilibre d'un système chimique : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/etat-d-equilibre-d-un-systeme-chimique/exercices/examen

Chapitre	Palier	Exercices
État d'équilibre d'un système chimique	Niveau examen	5

Exercice 1 6 pts

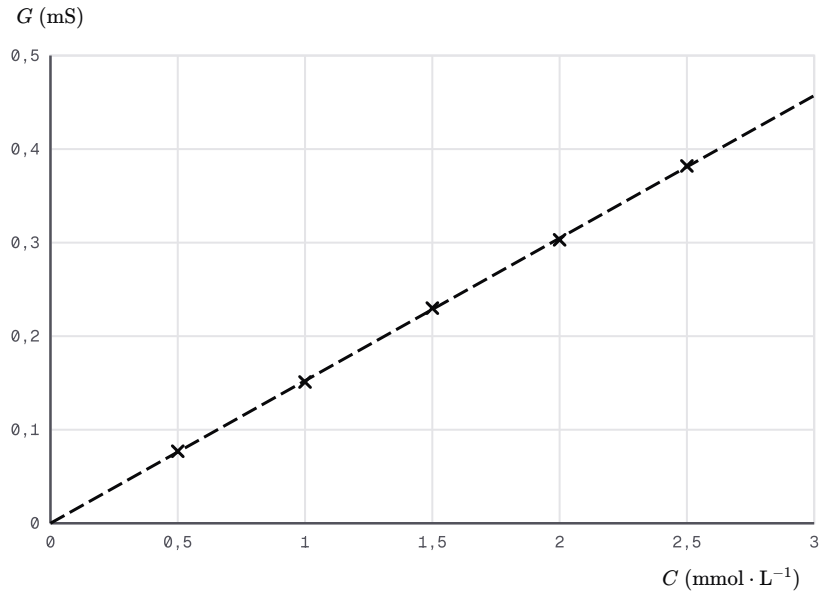
Cellule étalonnée et détartrant à l'acide lactique

Un laboratoire vérifie un détartrant ménager à base d'acide lactique. Il dispose d'une cellule conductimétrique dont la constante k est inconnue.

Il l'étalonne d'abord avec des solutions de nitrate de potassium, totalement dissous en ions $\mathrm{K^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$, puis il mesure une solution diluée du détartrant.

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$, en $\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$: $\lambda_{\mathrm{K^+}} = 7{,}35$; $\lambda_{\mathrm{NO_3^-}} = 7{,}14$; $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0$; $\lambda_{\mathrm{A^-}} = 3{,}87$ pour l'ion lactate.

Document. Conductances des étalons de nitrate de potassium et droite de modélisation passant par l'origine.



Étalonnage de la cellule avec le nitrate de potassium

A.1. 0,75 pts

Partie A : constante de la cellule.

Proposer un montage pour mesurer la conductance d'une solution étalon, et préciser le rôle de chaque appareil.

INDICE

Outil : la définition de la conductance ; il faut deux mesures électriques et un générateur adapté.

CORRIGÉ

Montage. Un générateur basse fréquence, un ampèremètre et la cellule sont en série. Un voltmètre est branché entre les deux plaques.

Rôles. Le générateur impose une tension alternative, qui évite des réactions aux plaques. L'ampèremètre mesure la valeur efficace I ; le voltmètre mesure la valeur efficace U.

Conclusion. Ce montage donne U et I pour chaque étalon, donc la conductance $G = \dfrac{I}{U}$.

A.2. 0,75 pts

Montrer que la conductance d'un étalon de concentration apportée C s'écrit $G = a\,C$, avec

$$a = k\,(\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})$$

INDICE

Outil : la loi de conductivité et la constante de cellule.

CORRIGÉ

Ions. La dissolution totale donne $[\mathrm{K^+}] = [\mathrm{NO_3^-}] = C$.

Conductivité. $\sigma = (\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})\,C$.

Conductance. $G = k\,\sigma = k\,(\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})\,C$.

Conclusion. $G = a\,C$ avec $a = k\,(\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})$: la pente de la droite d'étalonnage dépend de la cellule.

A.3. 0,5 pts

Déterminer la pente a de la droite d'étalonnage, en mS par $\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : le coefficient directeur de la droite de modélisation, lu sur un point de la droite éloigné de l'origine.

CORRIGÉ

Lecture. La droite passe par l'origine et par le point d'abscisse $2{,}50\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ et d'ordonnée environ $0{,}381\,\mathrm{mS}$.

Pente.

$$a \approx \frac{0{,}381}{2{,}50}$$
$$a \approx 0{,}152$$

Conclusion. La pente de la droite d'étalonnage vaut environ $0{,}152\,\mathrm{mS}$ par $\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

A.4. 0,75 pts

En déduire la constante k de la cellule, en mètres.

INDICE

Outil : l'expression de la pente établie plus haut, avec des unités cohérentes : $1\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}} = 1\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

CORRIGÉ

Unités. $a \approx 0{,}152\,\mathrm{mS}$ par $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, et $\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}} = 14{,}49\,\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$.

Calcul.

$$k = \frac{a}{\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}}$$
$$k \approx \frac{0{,}152}{14{,}49}$$
$$k \approx 1{,}05 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$$

Conclusion. La constante de la cellule vaut environ $1{,}05 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$.

B.1. 0,5 pts

Partie B : acide lactique du détartrant. On admet que la cellule a pour constante $k = 1{,}05 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$. On note HA l'acide lactique. Après dilution, la solution du détartrant a une concentration apportée $C = 8{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ en acide lactique. À l'équilibre, sa conductance vaut $G = 0{,}404\,\mathrm{mS}$.

On néglige les autres ions. Écrire l'équation de la transformation entre l'acide lactique et l'eau. Quels ions conduisent le courant dans la solution ?

INDICE

Outil : le couple de l'acide et celui de l'eau ; seules les espèces chargées conduisent.

CORRIGÉ

Équation.

$$\mathrm{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Ions. Les ions lactate $\mathrm{A^-}$ et les ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$; on néglige les autres ions.

Conclusion. La conduction est assurée par les ions lactate et oxonium formés par la réaction de l'acide avec l'eau.

B.2. 0,5 pts

Calculer la conductivité σ de la solution diluée.

INDICE

Outil : la relation entre la conductance et la conductivité.

CORRIGÉ

Calcul. $G = 4{,}04 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$:

$$\sigma = \frac{G}{k} = \frac{4{,}04 \times 10^{-4}}{1{,}05 \times 10^{-2}}$$
$$\sigma = 3{,}85 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

Conclusion. La conductivité de la solution diluée vaut $3{,}85 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, soit $38{,}5\,\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$.

B.3. 0,75 pts

Calculer la concentration en ions oxonium $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la somme des contributions des deux ions, dont les concentrations à l'équilibre sont égales.

CORRIGÉ

Relation. $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, donc $\sigma = (\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{A^-}})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

Calcul. Avec $\sigma = 38{,}48\,\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$, valeur non arrondie :

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} &= \frac{38{,}48}{35{,}0 + 3{,}87} \\ &= 0{,}990\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\end{aligned}$$

Conclusion. La concentration en ions oxonium vaut $0{,}990\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, soit $9{,}90 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

B.4. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement pour un volume V de solution, puis calculer le taux d'avancement final τ.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement avec l'eau en excès, puis la définition du taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	HA	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Taux. $x_{\max} = CV$ et $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}\,V$:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{9{,}90 \times 10^{-4}}{8{,}0 \times 10^{-3}} \\ \tau &= 0{,}12\end{aligned}$$

Conclusion. Le taux d'avancement final vaut $0{,}12$: environ $12\,\%$ de l'acide lactique a réagi avec l'eau.

B.5. 0,75 pts

Calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation de la question B.1.

INDICE

Outil : le quotient de réaction à l'équilibre, avec les concentrations du tableau d'avancement.

CORRIGÉ

Concentrations. $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 9{,}90 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{HA}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 7{,}01 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Constante.

$$K = \frac{(9{,}90 \times 10^{-4})^2}{7{,}01 \times 10^{-3}}$$
$$K = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

Conclusion. La constante d'équilibre de la réaction de l'acide lactique avec l'eau vaut $1{,}4 \times 10^{-4}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Exercice 2 6 pts

Acide fluorhydrique : quotient à l'équilibre et taux d'avancement final

L'acide fluorhydrique HF sert à graver le verre. Au laboratoire, on prépare trois solutions de cet acide et on mesure leur conductivité à l'équilibre, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Données, en $\mathrm{mS\cdot m^{2}\cdot mol^{-1}}$: $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0$ et $\lambda_{\mathrm{F^-}} = 5{,}54$. On néglige les autres ions.

Document. Mesures de conductivité.

Solution	C ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	σ ($\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$)
S_1	$2{,}0\times10^{-2}$	132
S_2	$8{,}0\times10^{-3}$	$78{,}9$
S_3	$2{,}0\times10^{-3}$	$34{,}5$

A.1. 0,5 pts

Partie A : quotient de réaction à l'équilibre.

Écrire l'équation de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau.

INDICE

Outil : la définition d'un acide de Brønsted ; ici, c'est la molécule d'eau qui capte le proton.

CORRIGÉ

Équation.

$$\mathrm{HF_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons F^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Conclusion. L'acide fluorhydrique réagit avec l'eau en donnant des ions fluorure et des ions oxonium, selon une transformation limitée.

A.2. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement pour un volume V de solution de concentration apportée C. En déduire $[\mathrm{F^-}]_{\text{éq}}$ et $[\mathrm{HF}]_{\text{éq}}$ en fonction de C et de $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement avec l'eau en excès, puis les concentrations obtenues en divisant par V.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	HF	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{F^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Concentrations. En divisant par V : $[\mathrm{F^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ et $[\mathrm{HF}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

Conclusion. À l'équilibre, $[\mathrm{F^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ et $[\mathrm{HF}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

A.3. 0,75 pts

Calculer $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, pour chacune des trois solutions du document.

INDICE

Outil : la somme des contributions des ions à la conductivité, avec les deux ions formés.

CORRIGÉ

Relation. $\sigma = (\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{F^-}})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, avec $35{,}0 + 5{,}54 = 40{,}54$: on obtient $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Solution S_1. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{132}{40{,}54} = 3{,}26\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Solution S_2. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{78{,}9}{40{,}54} = 1{,}95\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Solution S_3. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{34{,}5}{40{,}54} = 0{,}851\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Conclusion. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ vaut $3{,}26 \times 10^{-3}$, $1{,}95 \times 10^{-3}$ et $8{,}51 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ pour S_1, S_2 et S_3.

A.4. 1 pts

Calculer le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ de chacune des trois solutions.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction, avec les concentrations de la question A.2.

CORRIGÉ

Expression. $Q_{r,\text{éq}} = \dfrac{[\text{F}^-]_{\text{éq}}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}} = \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$.

Solution S_1**.** $C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1{,}674 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$Q_1 = \frac{(3{,}26 \times 10^{-3})^2}{1{,}674 \times 10^{-2}}$$
$$Q_1 = 6{,}3 \times 10^{-4}$$

Solution S_2**.** $C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 6{,}05 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$Q_2 = \frac{(1{,}95 \times 10^{-3})^2}{6{,}05 \times 10^{-3}}$$
$$Q_2 = 6{,}3 \times 10^{-4}$$

Solution S_3**.** $C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1{,}149 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$Q_3 = \frac{(8{,}51 \times 10^{-4})^2}{1{,}149 \times 10^{-3}}$$
$$Q_3 = 6{,}3 \times 10^{-4}$$

Conclusion. Les trois solutions donnent la même valeur du quotient à l'équilibre, $6{,}3 \times 10^{-4}$.

A.5. 0,5 pts

Que montrent ces résultats ? Donner la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation.

INDICE

Outil : la définition de la constante d'équilibre associée à une équation.

CORRIGÉ

Comparaison. Les concentrations apportées varient d'un facteur dix, à la même température. Les trois quotients sont égaux aux incertitudes de mesure près.

Constante. Leur valeur commune vaut $6{,}3 \times 10^{-4}$.

Conclusion. Le quotient à l'équilibre ne dépend pas de l'état initial : c'est la constante d'équilibre, $K \approx 6{,}3 \times 10^{-4}$ à $25\,^\circ\text{C}$.

B.1. 1 pts

Partie B : taux d'avancement final et état initial. On admet que la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau vaut $K = 6{,}3 \times 10^{-4}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. On note τ le taux d'avancement final d'une solution de concentration apportée C.

Montrer que τ vérifie l'équation

$$C\,\tau^2 + K\,\tau - K = 0$$

INDICE

Outil : le tableau d'avancement et la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Concentrations. $x_{\max} = CV$, donc $x_f = \tau\,CV$: $[\mathrm{F^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = C\tau$ et $[\mathrm{HF}]_{\text{éq}} = C(1-\tau)$.

Constante.

$$K = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)}$$
$$K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

Équation. On multiplie par $1-\tau$, non nul : $K - K\tau = C\tau^2$.

Conclusion. Le taux d'avancement final vérifie $C\,\tau^2 + K\,\tau - K = 0$.

B.2. 0,75 pts

Calculer le taux d'avancement final d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la racine positive d'une équation du second degré, seule valeur acceptable pour un taux.

CORRIGÉ

Discriminant. $\Delta = K^2 + 4KC = 2{,}917 \times 10^{-6}$, et $\sqrt{\Delta} = 1{,}708 \times 10^{-3}$.

Racine positive.

$$\tau = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2C}$$
$$\tau = \frac{1{,}078 \times 10^{-3}}{2{,}0 \times 10^{-3}}$$
$$\tau = 0{,}54$$

Conclusion. Pour $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, le taux d'avancement final vaut environ $0{,}54$.

B.3. `0,75 pts`

Une solution d'acide fluorhydrique de concentration apportée $4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ a un taux d'avancement final $\tau_3 = 0{,}33$. Comparer avec le taux calculé à la question B.2 et conclure sur l'effet de la dilution.

INDICE

Outil : l'influence de la concentration apportée sur le taux d'avancement final, à constante d'équilibre fixée.

CORRIGÉ

Comparaison. La solution la moins concentrée, $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, a le plus grand taux : $0{,}54 > 0{,}33$.

Interprétation. K est la même pour les deux solutions : seul l'état initial change.

Conclusion. À constante d'équilibre fixée, la dilution augmente le taux d'avancement final de l'acide fluorhydrique.

Exercice 3 6 pts

Acide chloroéthanoïque : taux d'avancement final et dilution

L'acide chloroéthanoïque $\mathrm{ClCH_2COOH}$, noté HA, est un intermédiaire de synthèse. On étudie sa réaction avec l'eau à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$:

$$\mathrm{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Données, en $\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0$ et $\lambda_{\mathrm{A^-}} = 4{,}22$ pour l'ion chloroéthanoate.

A.1. 0,5 pts

Partie A : taux d'avancement final d'une solution. Une solution d'acide chloroéthanoïque de concentration apportée $C = 2{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ a, à l'équilibre, une conductivité $\sigma = 0{,}206\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$. On néglige les autres ions.

Quels ions assurent la conduction ? Que peut-on dire de leurs concentrations à l'équilibre ?

INDICE

Outil : l'équation de la réaction et les coefficients des ions formés.

CORRIGÉ

Ions. Les ions chloroéthanoate $\mathrm{A^-}$ et oxonium $\mathrm{H_3O^+}$; on néglige les autres ions.

Concentrations. L'équation forme une mole de chaque ion pour une mole d'acide consommé.

Conclusion. La conduction est assurée par les ions $\mathrm{A^-}$ et $\mathrm{H_3O^+}$, et $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

A.2. 0,75 pts

Calculer $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, puis en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la somme des contributions des ions à la conductivité, avec σ en $\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$.

CORRIGÉ

Conversion. $\sigma = 0{,}206\,\mathrm{S \cdot m^{-1}} = 206\,\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$.

Calcul. $\sigma = (\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{A^-}})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, donc

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \frac{206}{35{,}0 + 4{,}22}$$
$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 5{,}25\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

Conclusion. La concentration en ions oxonium vaut $5{,}25\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, soit $5{,}25 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

A.3. 0,5 pts

Dresser le tableau d'avancement pour un volume V, puis calculer le taux d'avancement final τ de cette solution.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement avec l'eau en excès, puis la définition du taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	HA	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Taux. $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{C}$:

$$\tau = \frac{5{,}25 \times 10^{-3}}{2{,}5 \times 10^{-2}}$$
$$\tau = 0{,}21$$

Conclusion. Le taux d'avancement final de cette solution vaut $0{,}21$, soit $21\,\%$.

A.4. 0,5 pts

On veut préparer $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide chloroéthanoïque de concentration apportée $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ à partir de la solution précédente. Proposer un protocole et préciser la verrerie.

INDICE

Outil : la conservation de la quantité de soluté lors d'une dilution.

CORRIGÉ

Volume à prélever. La quantité d'acide se conserve : $C\,V_0 = C'\,V'$, donc

$$V_0 = \frac{C'\,V'}{C}$$
$$V_0 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$$

Protocole. Prélève $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution avec une pipette jaugée munie d'une propipette. Verse-les dans une fiole jaugée de $50{,}0\,\mathrm{mL}$, complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, bouche et agite.

Conclusion. On dilue $2{,}5$ fois : $20{,}0\,\mathrm{mL}$ prélevés à la pipette jaugée, complétés à $50{,}0\,\mathrm{mL}$ en fiole jaugée.

B.1. 1 pts

Partie B : relation entre la constante d'équilibre et le taux. On considère une solution d'acide chloroéthanoïque de concentration apportée C, de taux d'avancement final τ.

Montrer que la constante d'équilibre associée à l'équation s'écrit

$$K = \frac{C\,\tau^{2}}{1-\tau}$$

INDICE

Outil : les concentrations à l'équilibre exprimées avec C et τ grâce au tableau d'avancement, puis le quotient de réaction à l'équilibre.

CORRIGÉ

Concentrations. $x_{\max} = CV$ et $x_f = \tau\,CV$, donc $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = C\tau$ et $[\mathrm{HA}]_{\text{éq}} = C(1-\tau)$.

Quotient à l'équilibre.

$$K = \frac{C\tau \times C\tau}{C(1-\tau)}$$
$$K = \frac{C\,\tau^{2}}{1-\tau}$$

Conclusion. La constante d'équilibre s'écrit $K = \dfrac{C\,\tau^{2}}{1-\tau}$.

B.2. 0,5 pts

Une solution de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ a pour taux d'avancement final $\tau = 0{,}311$. Calculer K.

INDICE

Outil : la relation de la question précédente.

CORRIGÉ

Calcul.

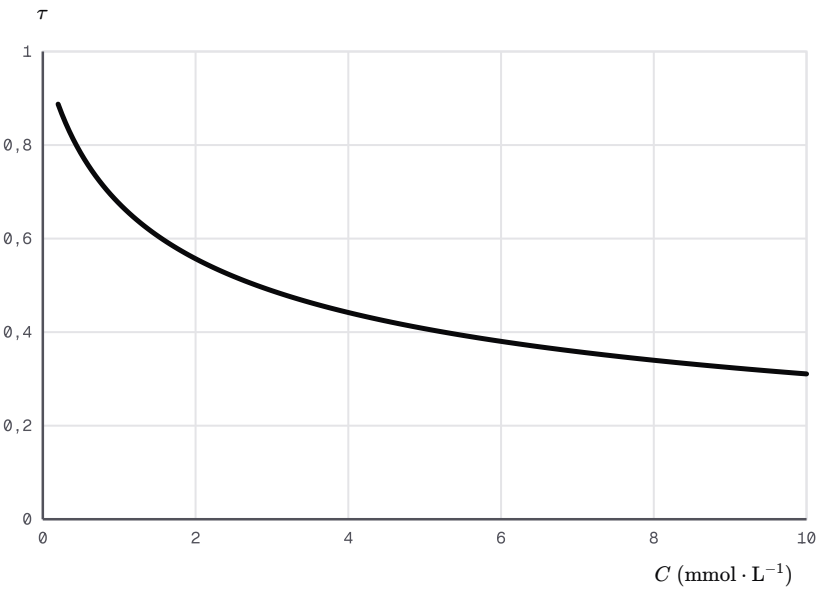
$$K = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}311^{2}}{1-0{,}311}$$
$$K = 1{,}4 \times 10^{-3}$$

Conclusion. La constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide chloroéthanoïque avec l'eau vaut $1{,}4 \times 10^{-3}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

B.3. 0,5 pts

Document. La courbe ci-dessous donne le taux d'avancement final calculé pour $K = 1{,}4 \times 10^{-3}$, en fonction de la concentration apportée.

Lire, à $0{,}03$ près, le taux d'avancement final d'une solution de concentration apportée $2{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Taux d'avancement final de l'acide chloroéthanoïque

INDICE

Outil : une lecture graphique à l'abscisse demandée, donnée avec le signe $\approx$.

CORRIGÉ

Lecture. À l'abscisse $2{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, la courbe a pour ordonnée environ $0{,}56$.

Conclusion. Le taux d'avancement final d'une solution à $2{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut environ $0{,}56$.

B.4. 1 pts

On admet que la relation de la question B.1 conduit à l'équation $C\,\tau^2 + K\,\tau - K = 0$, dont τ est la racine positive. En déduire l'expression littérale de τ, puis vérifier par le calcul la lecture précédente.

INDICE

Outil : la résolution d'une équation du second degré.

CORRIGÉ

Racines. Le discriminant $\Delta = K^2 + 4KC$ est positif. Le produit des racines vaut $-\dfrac{K}{C} < 0$: une seule racine est positive.

$$\tau = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$$

Vérification. Pour $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\sqrt{K^2 + 4KC} = 3{,}63 \times 10^{-3}$, puis

$$\tau = \frac{2{,}23 \times 10^{-3}}{4{,}0 \times 10^{-3}}$$
$$\tau = 0{,}56$$

Conclusion. $\tau = \dfrac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$; pour $2{,}0\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on retrouve $\tau = 0{,}56$, en accord avec la lecture.

B.5. 0,75 pts

À partir de la relation $K = \dfrac{C\,\tau^2}{1 - \tau}$, expliquer pourquoi τ se rapproche de 1 quand la solution est très diluée.

INDICE

Outil : le lien entre K, C et τ, à K fixée.

CORRIGÉ

Réécriture. $1 - \tau = \dfrac{C\,\tau^2}{K}$, avec $0 < \tau < 1$, donc $\tau^2 < 1$.

Majoration. $0 < 1 - \tau < \dfrac{C}{K}$. À température fixée, K ne change pas.

Forte dilution. Quand C devient très petite devant K, $\dfrac{C}{K}$ tend vers 0, donc $1 - \tau$ aussi.

Conclusion. Pour une solution très diluée, τ se rapproche de 1 : la réaction de l'acide avec l'eau devient presque totale, comme le montre la courbe.

Exercice 4 6 pts

Acide benzoïque solide en solution : deux équilibres

L'acide benzoïque, noté HB, est un conservateur alimentaire peu soluble dans l'eau. On note $\mathrm{B^-}$ l'ion benzoate. On étudie à $25\,^\circ\mathrm{C}$ sa dissolution, puis sa réaction avec l'eau.

Données : masse molaire $M(\mathrm{HB}) = 122{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$; $\lambda_{\mathrm{B^-}} = 3{,}23\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

A.1. 0,5 pts

Partie A : un équilibre avec un solide. On introduit de l'acide benzoïque solide en excès dans de l'eau. L'équilibre de dissolution s'écrit :

$$\mathrm{HB_{(s)} \rightleftharpoons HB_{(aq)}}$$

Sa constante d'équilibre vaut $K_1 = 2{,}8 \times 10^{-2}$. Écrire l'expression du quotient de réaction $Q_{r,1}$ de cet équilibre.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction.

CORRIGÉ

Tri. Le réactif est solide : il ne figure pas dans le quotient.

Expression.

$$Q_{r,1} = [\mathrm{HB_{(aq)}}]$$

Conclusion. Le quotient de l'équilibre de dissolution se réduit à la concentration de l'acide benzoïque dissous.

A.2. 0,75 pts

Montrer que, tant qu'il reste de l'acide benzoïque solide, la concentration de l'acide dissous à l'équilibre vaut $2{,}8 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, quelle que soit la masse de solide introduite.

INDICE

Outil : l'égalité entre le quotient de réaction à l'équilibre et la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Équilibre. Une fois l'état final atteint, s'il reste du solide, le système est à l'équilibre : $Q_{r,1,\mathrm{éq}} = K_1$.

Concentration. $[\mathrm{HB_{(aq)}}]_{\mathrm{éq}} = K_1 = 2{,}8 \times 10^{-2}$, en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Indépendance. K_1 ne dépend que de la température, pas de la masse de solide introduite.

Conclusion. Tant qu'il reste du solide, l'acide dissous est à $2{,}8 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, quelle que soit la masse introduite.

A.3. 0,75 pts

On néglige la part de l'acide dissous qui réagit avec l'eau. Calculer la masse maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans $V = 250{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

INDICE

Outil : la concentration maximale de l'acide dissous, puis la relation entre quantité de matière et masse.

CORRIGÉ

Quantité dissoute. $n = [\mathrm{HB}_{(aq)}]_{éq}\,V = 2{,}8 \times 10^{-2} \times 0{,}2500 = 7{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

Masse.

$$m = n\,M$$
$$m = 7{,}0 \times 10^{-3} \times 122{,}0$$
$$m = 0{,}85\,\mathrm{g}$$

Conclusion. On peut dissoudre au plus environ $0{,}85\,\mathrm{g}$ d'acide benzoïque dans $250{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

A.4. 0,5 pts

L'acide dissous réagit avec l'eau selon l'équation rappelée en partie B. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K_2 associée à cette équation.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction appliquée à l'équilibre, sans terme pour le solvant.

CORRIGÉ

Constante. L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans l'expression.

$$K_2 = \frac{[\mathrm{B}^-]_{éq}\,[\mathrm{H_3O}^+]_{éq}}{[\mathrm{HB}]_{éq}}$$

Conclusion. K_2 est le quotient de cette réaction calculé à l'équilibre, sans terme pour l'eau.

B.1. 0,75 pts

Partie B : mesures de conductance. On prépare une solution S d'acide benzoïque de concentration apportée $C = 2{,}8 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. L'acide dissous réagit avec l'eau selon l'équation

$$\mathrm{HB_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons B^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

de constante d'équilibre notée K_2. On néglige les autres ions. On mesure, à l'équilibre, la conductance d'une portion de S avec une cellule de constante $k = 1{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$, pour plusieurs tensions.

Document. Valeurs efficaces mesurées.

U (V)	I (mA)
0,50	0,104
1,00	0,209
1,50	0,313
2,00	0,418

Montrer que ces mesures donnent une même conductance, et donner sa valeur.

INDICE

Outil : la définition de la conductance, calculée pour chaque ligne du tableau.

CORRIGÉ

Calculs. $\dfrac{I}{U}$ vaut $2{,}08 \times 10^{-4}$, $2{,}09 \times 10^{-4}$, $2{,}09 \times 10^{-4}$ et $2{,}09 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$ pour les quatre lignes.

Interprétation. I est proportionnelle à U : la portion de solution a une conductance fixée.

Conclusion. Les quatre mesures donnent la même conductance, aux incertitudes près : $G = 2{,}09 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$.

B.2. 0,25 pts

Quelle grandeur physique de la solution, autre que sa concentration, faut-il maintenir constante pendant toute la série de mesures ? Justifier.

INDICE

Outil : les grandeurs dont dépend la conductivité d'une solution donnée.

CORRIGÉ

Grandeur. La température de la solution.

Justification. La conductivité, et donc la conductance, varie avec la température ; la constante d'équilibre aussi.

Conclusion. Il faut garder la solution à $25\,^\circ\mathrm{C}$ pendant toute la série de mesures.

B.3. 0,5 pts

Calculer la conductivité σ de la solution S.

INDICE

Outil : la relation entre la conductance et la conductivité.

CORRIGÉ

Calcul.

$$\sigma = \frac{G}{k} = \frac{2{,}09 \times 10^{-4}}{1{,}40 \times 10^{-2}}$$
$$\sigma = 1{,}49 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

Conclusion. La conductivité de S vaut $1{,}49 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, soit $14{,}9\,\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$.

B.4. 1 pts

En utilisant un tableau d'avancement pour un volume V, calculer $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ puis le taux d'avancement final τ de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement, puis la somme des contributions des deux ions formés à la conductivité.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	HB	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{B^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Ions oxonium. $[\mathrm{B^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$; avec $\sigma = 14{,}93\,\mathrm{mS \cdot m^{-1}}$, valeur non arrondie :

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \frac{14{,}93}{35{,}0 + 3{,}23}$$
$$= 0{,}391\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

soit $3{,}91 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Taux. $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{C} = \dfrac{3{,}91 \times 10^{-4}}{2{,}8 \times 10^{-3}} = 0{,}14.$

Conclusion. À l'équilibre, $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 3{,}91 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et le taux d'avancement final vaut $0{,}14$.

B.5. 1 pts

Calculer la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

INDICE

Outil : le quotient de réaction à l'équilibre, avec les concentrations du tableau d'avancement.

CORRIGÉ

Acide restant. $[\mathrm{HB}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 2{,}41 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Constante.

$$K_2 = \frac{(3{,}91 \times 10^{-4})^2}{2{,}41 \times 10^{-3}}$$
$$K_2 = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

Conclusion. La constante d'équilibre de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau vaut $6{,}3 \times 10^{-5}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Exercice 5 6 pts

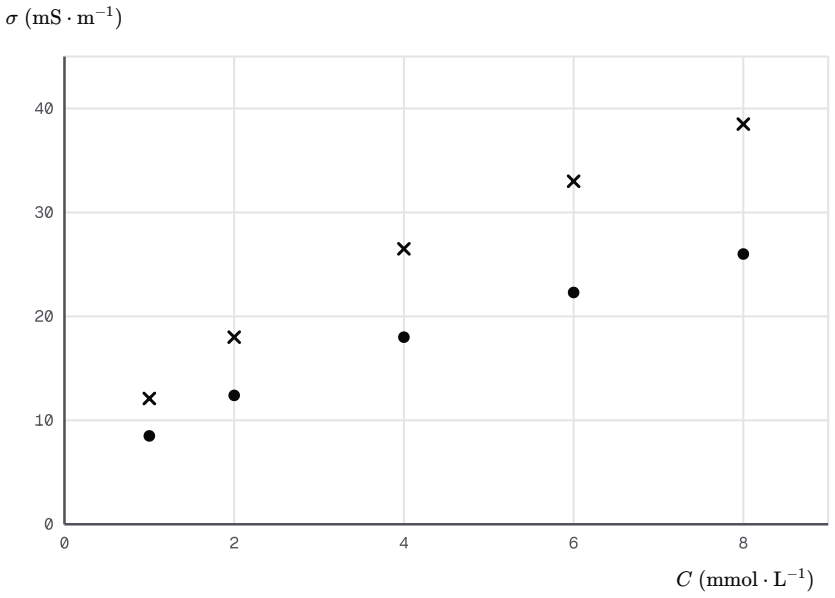
Deux conservateurs alimentaires : comparer deux acides

L'acide lactique, noté HL, et l'acide benzoïque, noté HB, servent de conservateurs alimentaires. On note $\mathrm{L^-}$ et $\mathrm{B^-}$ leurs bases conjuguées. On mesure à $25\,^\circ\mathrm{C}$ la conductivité de solutions de chaque acide, pour plusieurs concentrations apportées C.

Données, en $\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$: $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0$; $\lambda_{\mathrm{L^-}} = 3{,}87$; $\lambda_{\mathrm{B^-}} = 3{,}23$.

On admet la relation entre la constante d'équilibre et le taux d'avancement final d'un acide : $K = \dfrac{C\,\tau^2}{1-\tau}$.

Document. Conductivité des solutions à l'équilibre en fonction de la concentration apportée.



Conductivité de deux acides selon la concentration

A.1. 0,5 pts

Partie A : deux acides à la même concentration.

Pour chaque acide, noté ici HA, donner l'équation de la transformation entre l'acide et l'eau. On néglige les autres ions. Quels ions portent le courant ?

INDICE

Outil : le couple de l'acide et celui de l'eau ; seules les espèces chargées conduisent.

CORRIGÉ

Équation.

$$\mathrm{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Ions. La base conjuguée $\mathrm{A^-}$ et l'ion oxonium, en quantités égales.

Conclusion. La conduction est assurée par l'ion $\mathrm{A^-}$ et l'ion $\mathrm{H_3O^+}$, de même concentration à l'équilibre.

A.2. 0,5 pts

Exprimer $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ en fonction de la conductivité σ et des conductivités molaires ioniques.

INDICE

Outil : la somme des contributions des ions présents à la conductivité.

CORRIGÉ

Conductivité. $\sigma = \lambda_{\mathrm{H_3O^+}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} + \lambda_{\mathrm{A^-}}\,[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}$, avec $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

Expression.

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{A^-}}}$$

Conclusion. La concentration en ions oxonium est la conductivité divisée par la somme des deux conductivités molaires ioniques.

A.3. 0,5 pts

Lire sur le document la conductivité de chaque solution de concentration apportée $4{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : une lecture graphique sur le point de mesure de chaque série, donnée avec le signe $\approx$.

CORRIGÉ

Acide lactique. Le point d'abscisse $4{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ a pour ordonnée environ $26{,}5\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$.

Acide benzoïque. Le point de même abscisse a pour ordonnée environ $18{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$.

Conclusion. À $4{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, $\sigma_L \approx 26{,}5\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$ pour l'acide lactique et $\sigma_B \approx 18{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$ pour l'acide benzoïque.

A.4. 0,75 pts

Calculer le taux d'avancement final τ_L de l'acide lactique et τ_B de l'acide benzoïque, pour $C = 4{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

INDICE

Outil : l'expression de la question A.2, puis le taux exprimé avec la concentration en ions oxonium et C.

CORRIGÉ

Acide lactique. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{26{,}5}{38{,}87} = 0{,}682\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, et $C = 4{,}0\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$\tau_L = \frac{0{,}682}{4{,}0} = 0{,}17$$

Acide benzoïque. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{18{,}0}{38{,}23} = 0{,}471\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$\tau_B = \frac{0{,}471}{4{,}0} = 0{,}12$$

Conclusion. À $4{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\tau_L \approx 0{,}17$ et $\tau_B \approx 0{,}12$.

A.5. 0,5 pts

Lequel des deux acides réagit dans la plus grande proportion avec l'eau ? Pourquoi la comparaison est-elle valable ici ?

INDICE

Outil : les conditions dans lesquelles deux taux d'avancement finals peuvent être comparés.

CORRIGÉ

Comparaison. $\tau_L > \tau_B$: l'acide lactique réagit dans une plus grande proportion.

Validité. Les deux solutions ont la même concentration apportée et la même température : seul l'acide change.

Conclusion. À même concentration, l'acide lactique réagit davantage avec l'eau que l'acide benzoïque ; la comparaison est valable car l'état initial est le même.

B.1. 1 pts

Partie B : constantes d'équilibre. On admet que, pour $C = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les taux d'avancement finals valent $\tau_L = 0{,}170$ pour l'acide lactique et $\tau_B = 0{,}118$ pour l'acide benzoïque.

Calculer les constantes d'équilibre K_L et K_B des réactions de ces acides avec l'eau.

INDICE

Outil : la relation admise entre la constante d'équilibre et le taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Acide lactique.

$$K_L = \frac{4{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}170^2}{1 - 0{,}170}$$
$$K_L = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

Acide benzoïque.

$$K_B = \frac{4{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}118^2}{1 - 0{,}118}$$
$$K_B = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

Conclusion. À $25\,^\circ\text{C}$, $K_L = 1{,}4 \times 10^{-4}$ et $K_B = 6{,}3 \times 10^{-5}$: $K_L > K_B$.

B.2. 1,25 pts

Une autre solution d'acide lactique, de concentration apportée $C' = 6{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a une conductivité $\sigma' = 33{,}0\,\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$. Calculer son taux d'avancement final τ', puis montrer que cette solution donne la même constante d'équilibre. Conclure.

INDICE

Outil : la concentration en ions oxonium tirée de la conductivité, le taux, puis la relation admise.

CORRIGÉ

Ions oxonium. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{33{,}0}{35{,}0 + 3{,}87} = 0{,}849\,\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Taux. $C' = 6{,}0\,\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, donc $\tau' = \dfrac{0{,}849}{6{,}0} = 0{,}14$.

Constante. Avec $\tau' = 0{,}1415$, valeur non arrondie, $C'\tau'^2 = 1{,}20 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$K'_L = \frac{1{,}20 \times 10^{-4}}{1 - 0{,}1415}$$
$$K'_L = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

Conclusion. $\tau' \approx 0{,}14$ diffère du taux obtenu à $4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mais $K'_L = K_L$: la constante ne dépend pas de l'état initial, le taux en dépend.

B.3. 1 pts

Un élève compare l'acide lactique à $6{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, de taux $0{,}14$, et l'acide benzoïque à $1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, de taux $0{,}22$. Il conclut que l'acide benzoïque réagit davantage avec l'eau que l'acide lactique. Discuter ce raisonnement, puis classer les deux acides.

INDICE

Outil : les grandeurs dont dépend le taux d'avancement final, et celles dont dépend la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Critique. Les deux solutions n'ont pas la même concentration apportée. Or le taux augmente quand on dilue : la solution d'acide benzoïque, six fois plus diluée, a un taux plus grand pour cette seule raison.

Classement. À une température donnée, on compare les acides par leurs constantes d'équilibre, ou par leurs taux à même concentration. $K_L = 1{,}4 \times 10^{-4} > K_B = 6{,}3 \times 10^{-5}$.

Conclusion. Le raisonnement de l'élève est faux : l'acide lactique réagit davantage avec l'eau que l'acide benzoïque, comme le montrent les constantes d'équilibre.