BURHAN

État d'équilibre d'un système chimique : exercices, application

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
État d'équilibre d'un système chimique	Application	8

Exercice 1

Conductance et conductivité d'une solution de nitrate de potassium

Une cellule conductimétrique plonge dans une solution de nitrate de potassium. Le générateur délivre une tension alternative de valeur efficace $U = 1{,}20\,\mathrm{V}$; l'ampèremètre indique $I = 2{,}64\,\mathrm{mA}$. La constante de la cellule vaut $k = 1{,}10 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$.

1.

Calculer la conductance G de la portion de solution comprise entre les plaques.

INDICE

Outil : la définition de la conductance, avec l'intensité exprimée en ampères.

CORRIGÉ

Conversion. $I = 2{,}64\,\mathrm{mA} = 2{,}64 \times 10^{-3}\,\mathrm{A}$.

Calcul.

$$G = \frac{I}{U} = \frac{2{,}64 \times 10^{-3}\,\mathrm{A}}{1{,}20\,\mathrm{V}}$$
$$G = 2{,}20 \times 10^{-3}\,\mathrm{S}$$

Conclusion. La conductance de la portion de solution vaut $2{,}20 \times 10^{-3}\,\mathrm{S}$, soit $2{,}20\,\mathrm{mS}$.

2.

En déduire la conductivité σ de la solution.

INDICE

Outil : la relation entre la conductance et la conductivité.

CORRIGÉ

Relation. $G = k\,\sigma$, donc $\sigma = \dfrac{G}{k}$.

Calcul.

$$\sigma = \frac{2{,}20 \times 10^{-3}\,\mathrm{S}}{1{,}10 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}}$$
$$\sigma = 0{,}200\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

Conclusion. La conductivité de la solution de nitrate de potassium vaut $0{,}200\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$.

Exercice 2

Conductivité d'une solution de sulfate de sodium

On dissout du sulfate de sodium dans l'eau. La dissolution est totale :

$$\mathrm{Na_2SO_{4(s)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{Na^+_{(aq)}} + \mathrm{SO_4^{2-}_{(aq)}}$$

La concentration apportée vaut $C = 5{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\lambda_{\mathrm{Na^+}} = 5{,}01\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et $\lambda_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = 16{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

1.

Calculer les concentrations des ions sodium et sulfate, en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.

INDICE

Outil : les coefficients de l'équation de dissolution, puis la conversion des litres en mètres cubes.

CORRIGÉ

Coefficients. Une mole de soluté libère deux moles d'ions sodium et une mole d'ions sulfate : $[\mathrm{Na^+}] = 2C$ et $[\mathrm{SO_4^{2-}}] = C$.

Conversion. $C = 5{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} = 0{,}500\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.

Conclusion. Dans la solution, $[\mathrm{Na^+}] = 1{,}00\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ et $[\mathrm{SO_4^{2-}}] = 0{,}500\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.

2.

Calculer la conductivité σ de la solution.

INDICE

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

CORRIGÉ

Somme des contributions. $\sigma = \lambda_{\mathrm{Na^+}}\,[\mathrm{Na^+}] + \lambda_{\mathrm{SO_4^{2-}}}\,[\mathrm{SO_4^{2-}}]$:

$$\begin{aligned}\sigma &= 5{,}01 \times 1{,}00 \\ &\quad + 16{,}0 \times 0{,}500 \\ \sigma &= 13{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}\end{aligned}$$

Conclusion. La conductivité de la solution vaut $13{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$, soit $1{,}30 \times 10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$.

3.

La solution est placée dans une cellule de constante $k = 8{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}$. Calculer la conductance mesurée.

INDICE

Outil : la relation entre la conductance et la conductivité, avec σ en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$.

CORRIGÉ

Calcul. $\sigma = 1{,}301 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, valeur non arrondie :

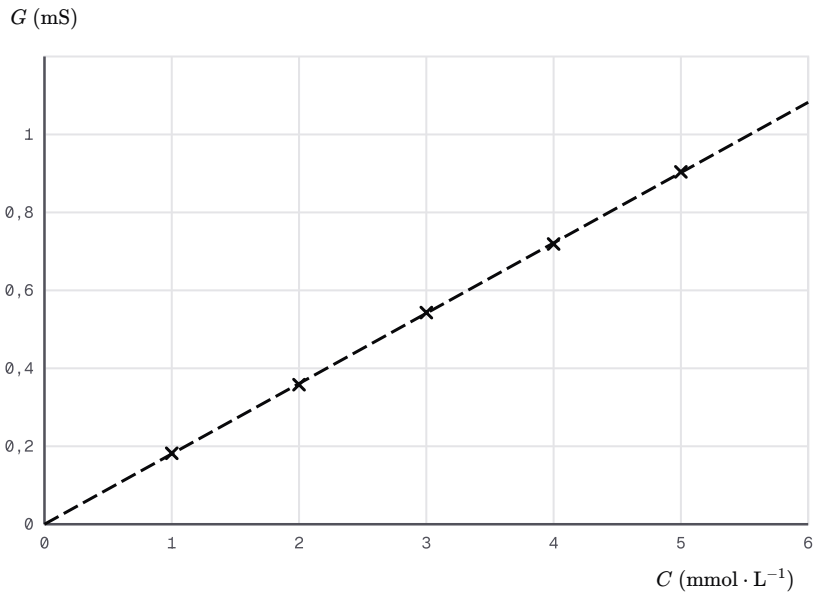
$$\begin{aligned} G &= k\,\sigma \\ G &= 8{,}50 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 1{,}301 \times 10^{-2} \\ G &= 1{,}11 \times 10^{-4}\,\mathrm{S} \end{aligned}$$

Conclusion. La conductance mesurée vaut $1{,}11 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$, soit $111\,\mu\mathrm{S}$.

Exercice 3

Lecture d'une droite d'étalonnage d'iodure de potassium

Des solutions étalons d'iodure de potassium sont préparées par dilution. Leur conductance est mesurée avec une même cellule, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Le graphe donne les points de mesure et la droite de modélisation passant par l'origine.



✕ Points de mesure — — — Droite de modélisation

Étalonnage avec l'iodure de potassium

1.

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

INDICE

Outil : le coefficient directeur d'une droite qui passe par l'origine, 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 $5{,}0\,\mathrm{mmol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ et d'ordonnée environ $0{,}90\,\mathrm{mS}$.

Pente.

$$a \approx \frac{0{,}90}{5{,}0}$$
$$a \approx 0{,}18\,\mathrm{mS}\cdot\mathrm{L}\cdot\mathrm{mmol}^{-1}$$

Conclusion. La pente de la droite d'étalonnage vaut environ $0{,}18\,\mathrm{mS}$ par $\mathrm{mmol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.

2.

Une solution d'iodure de potassium de concentration inconnue C_x donne, dans les mêmes conditions, $G_x = 0{,}63\,\text{mS}$. Déterminer C_x.

INDICE

Outil : la proportionnalité de la conductance à la concentration apportée, dans le domaine des étalons.

CORRIGÉ

Domaine. G_x est comprise entre les conductances des étalons extrêmes : la droite s'applique.

Calcul. $G_x = a\,C_x$, donc

$$C_x = \frac{G_x}{a} \approx \frac{0{,}63}{0{,}18}$$
$$C_x \approx 3{,}5\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion. La concentration de la solution inconnue vaut environ $3{,}5\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce que confirme la lecture directe sur la droite.

Exercice 4

Trois expressions du quotient de réaction

On étudie trois transformations en solution aqueuse. La première est la réaction de la méthylamine $\mathrm{CH_3NH_2}$, une base, avec l'eau.

1.

Écrire le quotient de réaction associé à l'équation :

$$\mathrm{CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+{}_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction.

CORRIGÉ

Tri. On écarte l'eau, qui joue le rôle de solvant.

Expression.

$$Q_{r,1} = \frac{[\mathrm{CH_3NH_3^+}]\,[\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{CH_3NH_2}]}$$

Conclusion. Le quotient de la réaction de la méthylamine avec l'eau est $Q_{r,1} = \dfrac{[\mathrm{CH_3NH_3^+}]\,[\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{CH_3NH_2}]}$.

2.

Écrire le quotient de réaction associé à la dissolution du carbonate de calcium :

$$\mathrm{CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}}$$

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction, appliquée à cette dissolution.

CORRIGÉ

Tri. Le carbonate de calcium est solide : il ne figure pas dans le quotient. Le dénominateur ne contient donc aucune concentration.

Expression.

$$Q_{r,2} = [\mathrm{Ca^{2+}}]\,[\mathrm{CO_3^{2-}}]$$

Conclusion. Le quotient associé à la dissolution du carbonate de calcium est le produit $[\mathrm{Ca^{2+}}]\,[\mathrm{CO_3^{2-}}]$.

3.

Écrire le quotient de réaction associé à la dissolution de l'hydroxyde de cuivre(II) :

$$\mathrm{Cu(OH)_{2(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{HO^{-}_{(aq)}}$$

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction, appliquée à cette seconde dissolution.

CORRIGÉ

Tri. L'hydroxyde de cuivre(II) est solide : il ne figure pas dans le quotient.

Coefficients. L'ion hydroxyde a le coefficient 2 : sa concentration est élevée au carré.

$$Q_{r,3} = [\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{HO^{-}}]^2$$

Conclusion. Le quotient associé à la dissolution de l'hydroxyde de cuivre(II) s'écrit $Q_{r,3} = [\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{HO^{-}}]^2$.

Exercice 5

Quotient de réaction initial d'un mélange de deux solutions

On mélange une solution de nitrate de plomb(II) et une solution d'iodure de potassium. Les ions plomb(II) et iodure peuvent former un solide jaune, l'iodure de plomb(II) :

$$\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} \rightleftharpoons PbI_{2(s)}}$$

On mélange :

- $V_1 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution de nitrate de plomb(II), où $[\mathrm{Pb^{2+}}] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$;
- $V_2 = 30{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution d'iodure de potassium, où $[\mathrm{I^-}] = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

On étudie l'état initial, juste après le mélange, avant toute transformation.

1.

Calculer les concentrations des ions plomb(II) et iodure dans l'état initial.

INDICE

Outil : la conservation de la quantité de matière lors d'une dilution, dans le volume total du mélange.

CORRIGÉ

Volume total. $V = V_1 + V_2 = 50{,}0\,\mathrm{mL}$. Chaque concentration est multipliée par $\dfrac{V_1}{V}$ ou par $\dfrac{V_2}{V}$.

Ions plomb(II). $\dfrac{V_1}{V} = 0{,}400$: $[\mathrm{Pb^{2+}}]_i = 8{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Ions iodure. $\dfrac{V_2}{V} = 0{,}600$: $[\mathrm{I^-}]_i = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Conclusion. Juste après le mélange, $[\mathrm{Pb^{2+}}]_i = 8{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{I^-}]_i = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

2.

Écrire l'expression du quotient de réaction, puis calculer sa valeur $Q_{r,i}$ dans cet état initial.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction, écrite d'abord sous forme littérale.

CORRIGÉ

Expression. Le produit est solide : il ne figure pas dans le quotient, et le numérateur vaut 1. L'ion iodure a le coefficient 2.

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\mathrm{Pb^{2+}}]_i \, [\mathrm{I^-}]_i^2}$$

Dénominateur. $[\mathrm{Pb^{2+}}]_i \, [\mathrm{I^-}]_i^2 = 8{,}0 \times 10^{-4} \times (3{,}0 \times 10^{-2})^2 = 7{,}2 \times 10^{-7}$.

Valeur.

$$Q_{r,i} = \frac{1}{7{,}2 \times 10^{-7}}$$
$$Q_{r,i} = 1{,}4 \times 10^{6}$$

Conclusion. Dans l'état initial, le quotient de réaction vaut $1{,}4 \times 10^{6}$, sans unité.

Exercice 6

Constante de dissociation de l'ion tétraamminecuivre(II)

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, la constante d'équilibre associée à la formation de l'ion tétraamminecuivre(II)

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 4\,\mathrm{NH_{3(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}}$$

vaut $K = 2{,}0 \times 10^{13}$.

1.

Écrire l'équation de la dissociation de l'ion complexe, réaction en sens inverse, puis l'expression de son quotient Q'_r. Comparer Q'_r au quotient Q_r de l'équation donnée.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction ; produits et réactifs échangent leurs rôles.

CORRIGÉ

Équation inverse.

$$\mathrm{[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 4\,\mathrm{NH_{3(aq)}}$$

Quotients. Aucune espèce n'est le solvant ni un solide :

$$Q'_r = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{NH_3}]^4}{[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}]}$$

C'est l'inverse de $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{NH_3}]^4}$.

Conclusion. Dans tout état du système, $Q'_r = \dfrac{1}{Q_r}$.

2.

Calculer la constante d'équilibre K' associée à la dissociation de l'ion complexe.

INDICE

Outil : la constante d'équilibre de la réaction inverse.

CORRIGÉ

Relation. À l'équilibre, $K' = Q'_{r,\text{éq}} = \dfrac{1}{Q_{r,\text{éq}}} = \dfrac{1}{K}$.

Calcul.

$$K' = \frac{1}{2{,}0 \times 10^{13}}$$
$$K' = 5{,}0 \times 10^{-14}$$

Conclusion. La constante d'équilibre de la dissociation de l'ion tétraamminecuivre(II) vaut $5{,}0 \times 10^{-14}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$: cet ion se dissocie très peu.

Exercice 7

Constante d'équilibre de l'acide ascorbique à partir du pH

On note HA l'acide ascorbique (vitamine C) et $\mathrm{A^-}$ l'ion ascorbate. On prépare $V = 40{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide ascorbique de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. À l'équilibre, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, le pH vaut $3{,}10$. On donne $10^{-3{,}10} \approx 7{,}9 \times 10^{-4}$.

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

1.

Dresser le tableau d'avancement, puis calculer l'avancement maximal $x_{\max}$ et l'avancement final x_f.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement, l'eau en excès, et la concentration en ions oxonium tirée du pH.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement. $n_0 = CV = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 40{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$.

État	HA	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	n_0	excès	0	0
final	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

Avancement maximal. L'eau est en excès : $x_{\max} = n_0 = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$.

Avancement final. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 10^{-\mathrm{pH}} = 7{,}9 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}\, V$$
$$x_f = 3{,}16 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. L'avancement maximal vaut $4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$ et l'avancement final $3{,}16 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$, soit $3{,}2 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$ avec deux chiffres significatifs.

2.

Calculer le taux d'avancement final τ.

INDICE

Outil : la définition du taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Calcul. Avec la valeur non arrondie de x_f :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{3{,}16 \times 10^{-5}}{4{,}0 \times 10^{-4}}$$
$$\tau = 0{,}079$$

Conclusion. Le taux d'avancement final vaut $0{,}079$, soit $7{,}9\,\%$: la transformation est limitée.

3.

Calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation.

INDICE

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

CORRIGÉ

Concentrations à l'équilibre. $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 7{,}9 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{HA}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 9{,}21 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Constante.

$$K = \frac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HA}]_{\text{éq}}}$$
$$K = \frac{(7{,}9 \times 10^{-4})^2}{9{,}21 \times 10^{-3}}$$
$$K = 6{,}8 \times 10^{-5}$$

Conclusion. La constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau vaut $6{,}8 \times 10^{-5}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Exercice 8

Comparer les taux d'avancement finals de deux acides

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, on donne les constantes d'équilibre des réactions avec l'eau de l'acide chloroéthanoïque, $K_1 = 1{,}4 \times 10^{-3}$, et de l'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$, $K_2 = 5{,}6 \times 10^{-10}$. On prépare une solution de chaque acide à la même concentration apportée $C = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

1.

Laquelle des deux solutions a le plus grand taux d'avancement final ? Justifier.

INDICE

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

CORRIGÉ

Comparaison des constantes. Les deux solutions ont la même concentration apportée, et $K_1 > K_2$.

Effet de la constante. À concentration apportée fixée, τ est d'autant plus grand que K est grand.

Conclusion. La solution d'acide chloroéthanoïque a le plus grand taux d'avancement final.

2.

On dilue dix fois la solution d'ion ammonium. Son taux d'avancement final augmente-t-il ou diminue-t-il ? Justifier.

INDICE

Outil : l'effet d'une dilution sur le taux d'avancement final, à constante d'équilibre fixée.

CORRIGÉ

Ce qui change. La constante K_2 ne dépend que de la température : elle reste la même. La concentration apportée devient $2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, plus petite.

Effet de la dilution. Pour une même constante, τ est d'autant plus grand que C est petite.

Conclusion. Le taux d'avancement final de l'ion ammonium augmente quand on dilue la solution dix fois.

3.

Un élève affirme : « Le taux d'avancement final de l'ion ammonium est une caractéristique de cet acide, comme sa constante d'équilibre. » Discuter cette affirmation.

INDICE

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

CORRIGÉ

Constante. À une température donnée, K_2 a une seule valeur pour l'équation de l'ion ammonium avec l'eau.

Taux. La question précédente montre que τ change avec la concentration apportée, sans que la température change.

Conclusion. L'affirmation est fausse : la constante d'équilibre, et non le taux, caractérise la réaction de l'acide avec l'eau à une température donnée ; le taux d'avancement final dépend aussi de l'état initial.