BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

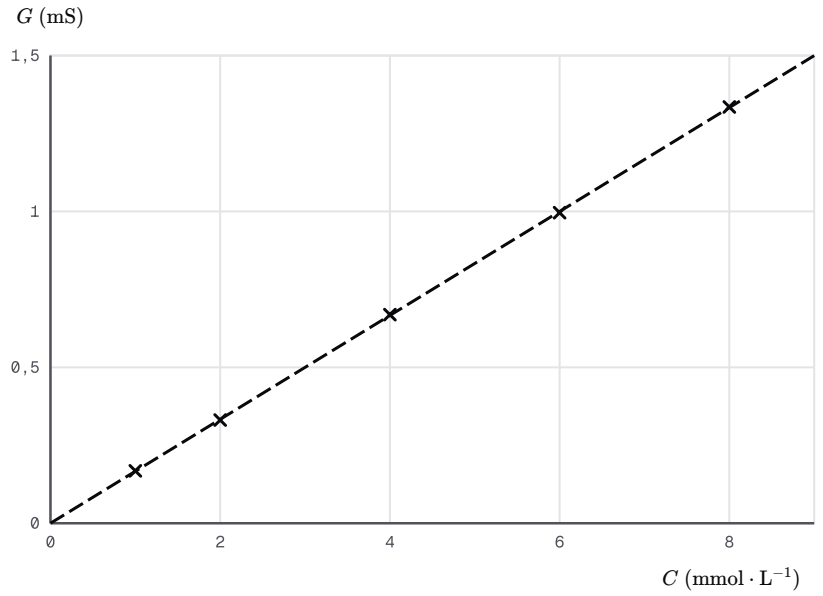
Chapitre	Palier	Exercices
État d'équilibre d'un système chimique	Entraînement	7

Exercice 1

Engrais au nitrate d'ammonium : étalonnage et dosage

Un engrais liquide contient du nitrate d'ammonium, $\mathrm{NH_4NO_3}$, totalement dissous en ions $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$. Pour contrôler sa concentration, on prépare des solutions étalons à partir d'une solution mère S_0 de nitrate d'ammonium de concentration $C_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Document. Conductances des étalons mesurées avec une même cellule, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, et droite de modélisation passant par l'origine.



Étalonnage avec le nitrate d'ammonium

1.

Proposer un protocole pour préparer $V_1 = 50{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution étalon de concentration $C_1 = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ à partir de S_0. Préciser la verrerie.

INDICE

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

CORRIGÉ

Volume à prélever. La quantité de soluté se conserve : $C_0\,V_0 = C_1\,V_1$, donc

$$V_0 = \frac{C_1\,V_1}{C_0}$$
$$V_0 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$$

Protocole. Prélève $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de S_0 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 prépare l'étalon en diluant cinq fois S_0 : $10{,}0\,\mathrm{mL}$ prélevés à la pipette jaugée, complétés à $50{,}0\,\mathrm{mL}$ en fiole jaugée.

2.

Montrer que, pour une solution diluée de nitrate d'ammonium de concentration apportée C, la conductance mesurée s'écrit

$$G = k\,(\lambda_{\mathrm{NH_4^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})\,C$$

où k est la constante de la cellule.

INDICE

Outil : la dissolution totale du soluté, puis la somme des contributions des ions à la conductivité.

CORRIGÉ

Concentrations des ions. Une mole de nitrate d'ammonium donne une mole de chaque ion : $[\mathrm{NH_4^+}] = [\mathrm{NO_3^-}] = C$.

Conductivité. $\sigma = \lambda_{\mathrm{NH_4^+}}\,C + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}\,C$.

Conductance. $G = k\,\sigma$, d'où la relation demandée.

Conclusion. $G = k\,(\lambda_{\mathrm{NH_4^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}})\,C$: la conductance est proportionnelle à C, ce qu'illustre la droite qui passe par l'origine.

3.

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

INDICE

Outil : le coefficient directeur d'une droite passant 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 $8{,}00\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ et d'ordonnée environ $1{,}33\,\mathrm{mS}$.

Pente.

$$a \approx \frac{1{,}33}{8{,}00}$$
$$a \approx 0{,}166$$

Conclusion. La pente de la droite d'étalonnage vaut environ $0{,}166\,\mathrm{mS}$ par $\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, soit $0{,}166\,\mathrm{mS\cdot L\cdot mmol^{-1}}$.

4.

Pourquoi faut-il diluer l'engrais avant de mesurer sa conductance ?

INDICE

Outil : les conditions de validité de la droite d'étalonnage.

CORRIGÉ

Domaine des étalons. La droite n'est établie qu'entre $1{,}00$ et $8{,}00\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un engrais liquide est bien plus concentré que les étalons : sa conductance sortirait de ce domaine.

Solution diluée. La proportionnalité de G à C n'est valable qu'en solution diluée ; au-delà, la conductance mesurée serait plus faible que celle de la droite.

Conclusion. On dilue l'engrais pour que sa conductance se place entre celles des étalons, là où la droite d'étalonnage est valable.

5.

On dilue donc l'engrais cent fois. La solution diluée donne $G_d = 0{,}948\,\text{mS}$ dans les mêmes conditions. Calculer la concentration C_d de la solution diluée, puis la concentration C_e de l'engrais.

INDICE

Outil : la droite d'étalonnage, puis le facteur de dilution.

CORRIGÉ

Solution diluée. G_d est dans le domaine des étalons :

$$C_d = \frac{G_d}{a} \approx \frac{0{,}948}{0{,}166}$$
$$C_d \approx 5{,}71\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Engrais. La dilution divise la concentration par cent :

$$C_e = 100\,C_d$$
$$C_e \approx 0{,}571\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion. La solution diluée a une concentration d'environ $5{,}71\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; l'engrais contient environ $0{,}571\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate d'ammonium.

Exercice 2

Taux d'avancement final de l'acide fluorhydrique par conductimétrie

On prépare $V = 200{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration apportée $C = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La transformation est modélisée par :

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

À l'équilibre, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, on mesure la conductance avec une cellule de constante $k = 1{,}25 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$. Données : $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et $\lambda_{\mathrm{F^-}} = 5{,}54\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$. On néglige les autres ions.

Document. Mesures aux bornes de la cellule :

Grandeur	Valeur efficace
tension U	$1{,}00\,\mathrm{V}$
intensité I	$0{,}754\,\mathrm{mA}$

1.

Calculer la conductance G, puis la conductivité σ de la solution.

INDICE

Outil : la définition de la conductance, puis la constante de cellule.

CORRIGÉ

Conductance.

$$G = \frac{I}{U} = \frac{0{,}754 \times 10^{-3}}{1{,}00}$$
$$G = 7{,}54 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$$

Conductivité.

$$\sigma = \frac{G}{k} = \frac{7{,}54 \times 10^{-4}}{1{,}25 \times 10^{-2}}$$
$$\sigma = 6{,}03 \times 10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$$

Conclusion. La conductance vaut $7{,}54 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$ et la conductivité $6{,}03 \times 10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$, soit $60{,}3\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$.

2.

Dresser le tableau d'avancement de la transformation et calculer l'avancement maximal $x_{\max}$.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement, avec l'eau en excès.

CORRIGÉ

Quantité initiale. $n_0 = CV = 5{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}2000 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

Tableau d'avancement.

État	HF	H_2O	F^-	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, l'acide est le réactif limitant : $x_{\max} = n_0 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

Conclusion. Le tableau donne $x_{\max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, et à l'équilibre $n(\text{F}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f$.

3.

Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{F}^-}}$, puis calculer cette concentration en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

INDICE

Outil : la somme des contributions des ions à la conductivité, avec les seuls ions présents à l'équilibre.

CORRIGÉ

Ions présents. D'après le tableau, $[\text{F}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$. On néglige les autres ions.

Relation. $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{F}^-})\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, d'où la relation demandée.

Calcul. Avec $\sigma = 60{,}3\,\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{60{,}3}{35{,}0 + 5{,}54}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1{,}49\,\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Conclusion. La concentration en ions oxonium vaut $1{,}49\,\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, soit $1{,}49 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.

Calculer l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ. La transformation est-elle totale ?

INDICE

Outil : la concentration en ions oxonium et le volume de la solution, puis la définition du taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Avancement final. $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}\, V$:

$$x_f = 1{,}49 \times 10^{-3} \times 0{,}2000$$
$$x_f = 2{,}98 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$$

Taux. Avec la valeur non arrondie de x_f :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2{,}98 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-3}}$$
$$\tau = 0{,}30$$

Conclusion. L'avancement final vaut $3{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$ avec deux chiffres significatifs, et $\tau = 0{,}30$: $\tau < 1$, la transformation n'est pas totale, elle est limitée.

Exercice 3

Ion ammonium : une constante pour deux concentrations

L'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ est un acide. On prépare deux solutions de chlorure d'ammonium, S_1 et S_2, de concentrations apportées C_1 et C_2 en ion ammonium, puis on mesure leur pH à l'équilibre, à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Les ions oxonium venant de l'eau seule sont négligés.

Document. Mesures de pH.

Solution	C (mol · L^{-1})	pH	$10^{-\mathrm{pH}}$
S_1	$9{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}15$	$7{,}08 \times 10^{-6}$
S_2	$9{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}65$	$2{,}24 \times 10^{-6}$

1.

Donner l'équation qui modélise la transformation entre l'ion ammonium et l'eau, puis exprimer la constante d'équilibre K qui lui est associée.

INDICE

Outil : la définition du quotient de réaction, appliquée à l'état d'équilibre.

CORRIGÉ

Équation. L'ion ammonium cède un proton à l'eau :

$$\mathrm{NH_{4\,(aq)}^+ + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O_{(aq)}^+}$$

Constante. L'eau, solvant, ne figure pas :

$$K = \frac{[\mathrm{NH_3}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{NH_4^+}]_{\text{éq}}}$$

Conclusion. La constante d'équilibre est le quotient de réaction calculé avec les concentrations à l'équilibre, sans terme pour l'eau.

2.

À l'aide d'un tableau d'avancement pour un volume V de solution de concentration C, montrer que

$$K = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}^2}{C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}$$

INDICE

Outil : le tableau d'avancement, l'eau en excès, puis le passage des quantités de matière aux concentrations.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	$\mathrm{NH_4^+}$	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{NH_3}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Concentrations. En divisant par V : $[\mathrm{NH_3}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{x_f}{V}$ et $[\mathrm{NH_4^+}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.

Conclusion. En remplaçant dans l'expression de K, on obtient $K = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}^2}{C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}$.

3.

Calculer la valeur K_1 obtenue avec la solution S_1.

INDICE

Outil : la relation établie à la question précédente, avec la valeur de $10^{-\mathrm{pH}}$ du document.

CORRIGÉ

Concentrations. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 7{,}08 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, négligeable devant C_1 : $C_1 - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 9{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Calcul.

$$K_1 = \frac{(7{,}08 \times 10^{-6})^2}{9{,}0 \times 10^{-2}}$$
$$K_1 = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Conclusion. La solution S_1 donne $K_1 = 5{,}6 \times 10^{-10}$.

4.

Calculer la valeur K_2 obtenue avec la solution S_2. Ce résultat confirme-t-il que la constante d'équilibre ne dépend pas de l'état initial ?

INDICE

Outil : la même relation, puis la définition de la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Concentrations. $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 2{,}24 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, négligeable devant C_2 : $C_2 - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 9{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Calcul.

$$K_2 = \frac{(2{,}24 \times 10^{-6})^2}{9{,}0 \times 10^{-3}}$$
$$K_2 = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Comparaison. Les deux états initiaux diffèrent d'un facteur dix en concentration, à la même température. Ils donnent la même valeur.

Conclusion. Oui : $K_1 = K_2 = 5{,}6 \times 10^{-10}$, la constante d'équilibre ne dépend pas de l'état initial.

5.

Calculer les taux d'avancement finals τ_1 et τ_2 des deux solutions. Comment la dilution modifie-t-elle le taux ?

INDICE

Outil : le taux d'avancement final exprimé avec la concentration en ions oxonium et la concentration apportée.

CORRIGÉ

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

$$\tau_1 = \frac{7{,}08 \times 10^{-6}}{9{,}0 \times 10^{-2}}$$
$$\tau_1 = 7{,}9 \times 10^{-5}$$
$$\tau_2 = \frac{2{,}24 \times 10^{-6}}{9{,}0 \times 10^{-3}}$$
$$\tau_2 = 2{,}5 \times 10^{-4}$$

Comparaison. S_2 est dix fois plus diluée et $\tau_2 > \tau_1$.

Conclusion. La dilution augmente le taux d'avancement final, alors que la constante d'équilibre reste la même.

6.

À l'équilibre, les quantités de matière de la solution S_1 ne varient plus. Les réactions dans les deux sens ont-elles cessé ? Justifier.

INDICE

Outil : l'interprétation microscopique de l'état d'équilibre vue au chapitre précédent.

CORRIGÉ

Échelle microscopique. Des ions ammonium continuent de céder un proton à l'eau, et des molécules d'ammoniac continuent d'en capter un auprès des ions oxonium.

Échelle macroscopique. Les deux réactions ont lieu à la même vitesse : chaque espèce se forme autant qu'elle disparaît, et sa quantité reste constante.

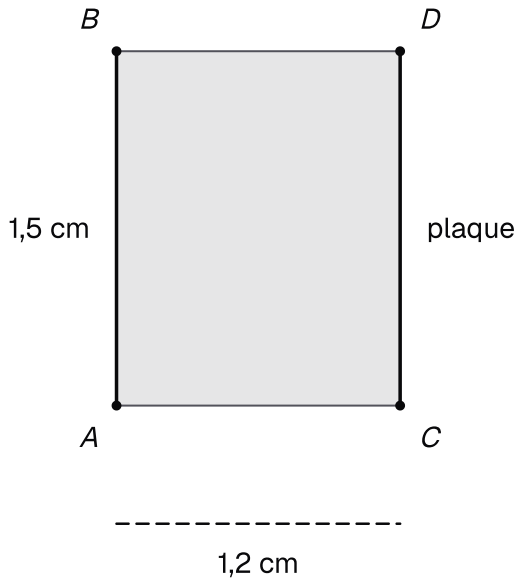
Conclusion. Non : les deux réactions se poursuivent à la même vitesse ; l'état d'équilibre est un équilibre dynamique.

Exercice 4

Cellule de dimensions connues et solution d'hydroxyde de sodium

Une cellule conductimétrique est formée de deux plaques carrées identiques, parallèles. Le schéma donne le côté des plaques et leur distance. On l'utilise pour une solution d'hydroxyde de sodium, totalement dissous en ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{HO^-}$.

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\lambda_{\mathrm{Na^+}} = 5{,}01\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et $\lambda_{\mathrm{HO^-}} = 19{,}9\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.



Cellule vue de côté

1.

Calculer la constante de cellule k, en mètres.

INDICE

Outil : la définition de la constante de cellule, avec la surface en mètres carrés et la distance en mètres.

CORRIGÉ

Surface. $S = 1{,}5 \times 1{,}5 = 2{,}25\,\mathrm{cm^2} = 2{,}25 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^2}$, valeur non arrondie.

Distance. $L = 1{,}2\,\mathrm{cm} = 1{,}2 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$.

Constante.

$$k = \frac{S}{L} = \frac{2{,}25 \times 10^{-4}}{1{,}2 \times 10^{-2}}$$
$$k = 1{,}9 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$$

Conclusion. La constante de la cellule vaut $1{,}9 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$, avec deux chiffres significatifs comme les cotes du schéma.

2.

Proposer le montage qui permet de mesurer la conductance de la solution avec cette cellule. Décrire le schéma du circuit.

INDICE

Outil : la définition de la conductance : il faut connaître une tension et une intensité, avec le bon type de tension.

CORRIGÉ

Source. Un générateur basse fréquence délivre une tension alternative, de quelques centaines de hertz.

Appareils. On place un ampèremètre en série avec la cellule pour mesurer I. On mesure U avec un voltmètre relié aux deux plaques. Ces deux multimètres fonctionnent en position « alternatif ».

Conclusion. Le circuit en série comporte le générateur, l'ampèremètre et la cellule ; le voltmètre est aux bornes de la cellule, et G se calcule par $\frac{I}{U}$.

3.

Donner deux précautions, autres que la nature de la tension, à prendre pour que la mesure soit fiable, et justifier chacune.

INDICE

Outil : ce qui pourrait modifier la solution entre les plaques ou la conductivité pendant la mesure.

CORRIGÉ

Rinçage. On rince la cellule avec la solution à mesurer : la portion de solution entre les plaques n'est pas diluée ni mêlée à la solution précédente.

Température. La conductivité dépend de la température : on mesure toutes les solutions à la même température.

Variante acceptée. Immerger les plaques sans bulle d'air entre elles, pour que toute la surface des plaques soit au contact de la solution.

Conclusion. Deux précautions suffisent : rincer la cellule avec la solution étudiée et garder la même température pour toutes les mesures.

4.

Montrer que la conductance d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium de concentration apportée C s'écrit

$$G = k\,(\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{HO^-}})\,C$$

INDICE

Outil : la dissolution totale du soluté, puis la somme des contributions des ions et la constante de cellule.

CORRIGÉ

Dissolution.

$$\mathrm{NaOH_{(s)}} \longrightarrow \mathrm{Na^+_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

donc $[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{HO^-}] = C$.

Conductivité. $\sigma = (\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{HO^-}})\,C$, puis $G = k\,\sigma$.

Conclusion. $G = k\,(\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{HO^-}})\,C$: à température fixée, la conductance est proportionnelle à la concentration apportée.

5.

Calculer la conductance mesurée pour $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la relation précédente, avec la concentration en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ et la valeur non arrondie de k.

CORRIGÉ

Conversion. $C = 1{,}0\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$; $\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{HO^-}} = 24{,}91\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Calcul. Avec $k = 1{,}875 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$:

$$\begin{aligned} G &= 1{,}875 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 24{,}91 \times 1{,}0 \\ G &= 0{,}47\,\mathrm{mS} \end{aligned}$$

Conclusion. La conductance mesurée vaut environ $0{,}47\,\mathrm{mS}$, soit $4{,}7 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$, avec deux chiffres significatifs comme C.

Exercice 5

Dilutions successives d'une solution de vitamine C

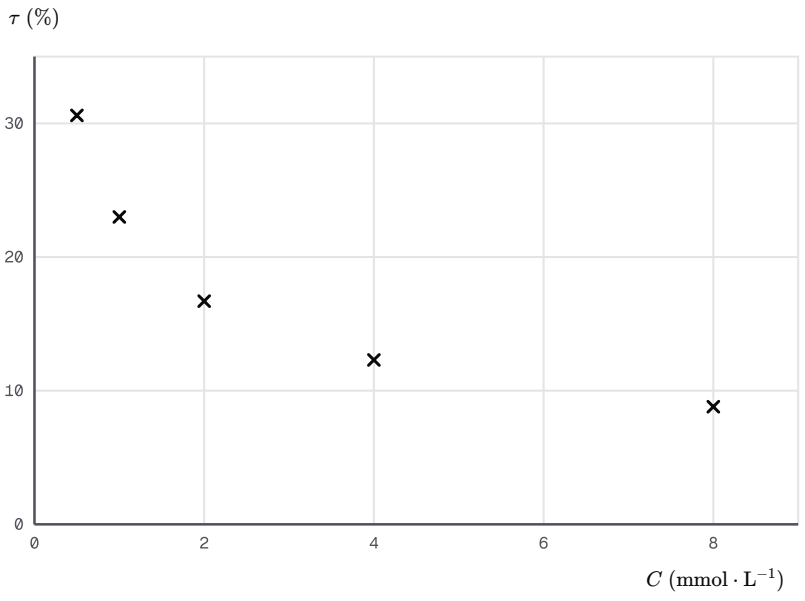
On dissout un comprimé de vitamine C (acide ascorbique) dans l'eau, puis on prépare des solutions de plus en plus diluées. Pour chacune, on mesure le pH à l'équilibre, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, et on en déduit le taux d'avancement final τ de la réaction de l'acide avec l'eau.

On admet la relation entre la constante d'équilibre K et le taux d'avancement final d'un acide de concentration apportée C :

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

Document. Taux d'avancement final selon la concentration apportée.

C (mmol · L^{-1})	τ (%)
8,00	8,8
4,00	12,3
2,00	16,7
1,00	23,0
0,500	30,6



× Points de mesure

Taux d'avancement final de la vitamine C diluée

1.

D'après le document, comment le taux d'avancement final varie-t-il quand on dilue la solution ?

INDICE

Outil : le sens de variation de τ quand C diminue, lu sur le graphe ou dans le tableau.

CORRIGÉ

Lecture. Quand C passe de $8{,}00$ à $0{,}500\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, τ passe de $8{,}8\,\%$ à $30{,}6\,\%$, en augmentant à chaque dilution.

Conclusion. Plus la solution d'acide ascorbique est diluée, plus son taux d'avancement final est grand.

2.

Calculer la constante d'équilibre à partir de la solution de concentration $8{,}00\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

INDICE

Outil : la relation admise, avec C en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et τ écrit sous forme décimale.

CORRIGÉ

Données. $C = 8{,}00\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\tau = 0{,}088$.

Calcul.

$$K = \frac{8{,}00\times10^{-3}\times0{,}088^{2}}{1-0{,}088}$$
$$K = 6{,}8\times10^{-5}$$

Conclusion. La solution la plus concentrée donne $K = 6{,}8\times10^{-5}$.

3.

Calculer la constante d'équilibre à partir de la solution de concentration $0{,}500\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

INDICE

Outil : la même relation, appliquée à l'état initial le plus dilué.

CORRIGÉ

Données. $C = 5{,}00\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\tau = 0{,}306$.

Calcul.

$$K = \frac{5{,}00\times10^{-4}\times0{,}306^{2}}{1-0{,}306}$$
$$K = 6{,}7\times10^{-5}$$

Conclusion. La solution la plus diluée donne $K = 6{,}7\times10^{-5}$.

4.

Comparer les résultats des questions 2 et 3, puis conclure sur ce qui dépend de l'état initial.

INDICE

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

CORRIGÉ

Constante. Les deux valeurs, $6{,}8 \times 10^{-5}$ et $6{,}7 \times 10^{-5}$, sont égales aux incertitudes de mesure près, alors que C varie d'un facteur seize.

Taux. Dans le même temps, τ passe d'environ $9\,\%$ à environ $31\,\%$.

Conclusion. La constante d'équilibre ne dépend pas de l'état initial ; le taux d'avancement final, lui, en dépend.

5.

Proposer un protocole pour préparer $50{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution à $1{,}00\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ à partir de la solution à $2{,}00\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la conservation de la quantité de soluté lors d'une dilution, puis le choix de la verrerie de précision.

CORRIGÉ

Facteur de dilution. $\dfrac{2{,}00}{1{,}00} = 2$: le volume prélevé vaut $\dfrac{50{,}0}{2} = 25{,}0\,\mathrm{mL}$.

Protocole. Prélève $25{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution à $2{,}00\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ avec une pipette jaugée. Verse-les dans une fiole jaugée de $50{,}0\,\mathrm{mL}$, complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis homogénéise.

Conclusion. On dilue deux fois : $25{,}0\,\mathrm{mL}$ à la pipette jaugée, complétés à $50{,}0\,\mathrm{mL}$ en fiole jaugée.

Exercice 6

Ion tétraamminecuivre(II) : une constante très grande

On mélange une solution de sulfate de cuivre(II) et une solution d'ammoniac. Il se forme l'ion tétraamminecuivre(II), bleu intense :

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

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la constante d'équilibre associée vaut $K = 2{,}0 \times 10^{13}$.

Document. Solutions mélangées.

Solution	Volume	Concentration apportée
sulfate de cuivre(II)	$10{,}0\,\mathrm{mL}$	$5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
ammoniac	$40{,}0\,\mathrm{mL}$	$0{,}50\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

1.

Calculer les concentrations initiales des ions cuivre(II) et de l'ammoniac dans le mélange, puis la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

INDICE

Outil : la dilution de chaque solution dans le volume total, puis la définition du quotient de réaction.

CORRIGÉ

Volume total. $V = 10{,}0 + 40{,}0 = 50{,}0\,\mathrm{mL}$.

Concentrations initiales. $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 5{,}0 \times 10^{-2} \times \dfrac{10{,}0}{50{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_3}]_i = 0{,}50 \times \dfrac{40{,}0}{50{,}0} = 0{,}40\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Quotient initial. Aucun ion complexe n'est présent au départ : le numérateur est nul.

Conclusion. Dans le mélange, $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_3}]_i = 0{,}40\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $Q_{r,i} = 0$.

2.

Dresser le tableau d'avancement en concentrations, puis déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal volumique $x_{\max}/V$.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement et les coefficients de l'équation pour comparer les deux réactifs.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (concentrations en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, avancement volumique $y = x/V$).

État	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{NH_3}$	complexe
initial	$1{,}0\times10^{-2}$	$0{,}40$	0
final	$1{,}0\times10^{-2}-y_f$	$0{,}40-4y_f$	y_f

Réactif limitant. Les ions cuivre(II) s'épuisent pour $y = 1{,}0\times10^{-2}$; l'ammoniac pour $y = 0{,}10$.

Conclusion. Les ions cuivre(II) sont le réactif limitant : $\dfrac{x_{\max}}{V} = 1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

3.

K est très grande : on fait l'hypothèse que $x_f \approx x_{\max}$. Calculer alors les concentrations à l'équilibre de l'ion complexe et de l'ammoniac.

INDICE

Outil : la dernière ligne du tableau d'avancement, avec l'avancement final volumique égal à sa valeur maximale.

CORRIGÉ

Ion complexe. $[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}]_{\text{éq}} \approx 1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Ammoniac.

$$[\mathrm{NH_3}]_{\text{éq}} \approx 0{,}40 - 0{,}040$$
$$[\mathrm{NH_3}]_{\text{éq}} \approx 0{,}36\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Conclusion. Avec cette hypothèse, l'ion complexe est à $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et l'ammoniac à $0{,}36\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ à l'équilibre.

4.

En déduire la concentration $[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}}$ des ions cuivre(II) restants. L'hypothèse de la question 3 est-elle justifiée ?

INDICE

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

CORRIGÉ

Relation. $K = \dfrac{[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{NH_3}]_{\text{éq}}^4}$, donc :

$$\begin{aligned}[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}} &= \frac{1{,}0\times10^{-2}}{2{,}0\times10^{13}\times0{,}36^4}\\ &= 3{,}0\times10^{-14}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Vérification. Cette valeur est négligeable devant $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: il ne reste presque plus d'ions cuivre(II).

Conclusion. $[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}} \approx 3{,}0\times10^{-14}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: l'hypothèse $x_f \approx x_{\max}$ est justifiée.

5.

Que vaut le taux d'avancement final de cette transformation ? Le comparer au taux $\tau' = 0{,}13$ de la réaction avec l'eau d'un acide carboxylique de constante d'équilibre $2{,}0\times10^{-4}$, à la concentration apportée $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

INDICE

Outil : la définition du taux d'avancement final.

CORRIGÉ

Taux. $x_f \approx x_{\max}$, donc $\tau \approx 1$: la transformation est pratiquement totale.

Comparaison. L'acide carboxylique, de petite constante, ne réagit qu'à $13\,\%$ avec l'eau : sa transformation est limitée.

Conclusion. Ici, la constante très grande donne un taux voisin de 1, alors que la petite constante de l'acide donne $\tau' = 0{,}13$: la première transformation est pratiquement totale, la seconde limitée.

Exercice 7

Méthylamine dans l'eau : constante d'équilibre par conductimétrie

La méthylamine $\mathrm{CH_3NH_2}$ est une base. Sa réaction avec l'eau est limitée :

$$\mathrm{CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3NH_{3(aq)}^{+} + HO_{(aq)}^{-}}$$

On prépare une solution de méthylamine de concentration apportée $C = 1{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On néglige les ions apportés par l'eau elle-même.

Document. Mesure et données à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Grandeur	Valeur
conductivité σ à l'équilibre	$60{,}8\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$
$\lambda_{\mathrm{CH_3NH_3^+}}$	$5{,}87\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$
$\lambda_{\mathrm{HO^-}}$	$19{,}9\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$

1.

À l'aide d'un tableau d'avancement pour un volume V, montrer que $[\mathrm{CH_3NH_3^+}]_{\text{éq}} = [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$.

INDICE

Outil : le tableau d'avancement, avec l'eau en excès.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement.

État	$\mathrm{CH_3NH_2}$	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{CH_3NH_3^+}$	$\mathrm{HO^-}$
initial	CV	excès	0	0
final	$CV - x_f$	excès	x_f	x_f

Concentrations. Les deux ions ont la même quantité finale x_f, dans le même volume V.

Conclusion. $[\mathrm{CH_3NH_3^+}]_{\text{éq}} = [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = \dfrac{x_f}{V}$.

2.

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

INDICE

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

CORRIGÉ

Relation. $\sigma = \left(\lambda_{\mathrm{CH_3NH_3^+}} + \lambda_{\mathrm{HO^-}}\right)[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$.

Calcul.

$$[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = \frac{60{,}8}{5{,}87 + 19{,}9}$$
$$[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = 2{,}36\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

Conclusion. La concentration en ions hydroxyde vaut $2{,}36\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, soit $2{,}36 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

3.

Calculer le taux d'avancement final τ de la réaction de la méthylamine avec l'eau.

INDICE

Outil : la définition du taux d'avancement final, l'eau étant en excès.

CORRIGÉ

Avancement maximal. $x_{\max} = CV$, donc $\tau = \dfrac{x_f}{CV} = \dfrac{[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}}{C}$.

Calcul.

$$\tau = \frac{2{,}36 \times 10^{-3}}{1{,}5 \times 10^{-2}}$$
$$\tau = 0{,}16$$

Conclusion. Le taux d'avancement final vaut $0{,}16$: seuls $16\,\%$ des molécules de méthylamine ont réagi avec l'eau.

4.

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

INDICE

Outil : le quotient de réaction à l'équilibre, sans terme pour l'eau.

CORRIGÉ

Concentrations. $[\mathrm{CH_3NH_2}]_{\text{éq}} = C - [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = 1{,}264 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Constante.

$$K = \frac{(2{,}36 \times 10^{-3})^2}{1{,}264 \times 10^{-2}}$$
$$K = 4{,}4 \times 10^{-4}$$

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