BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

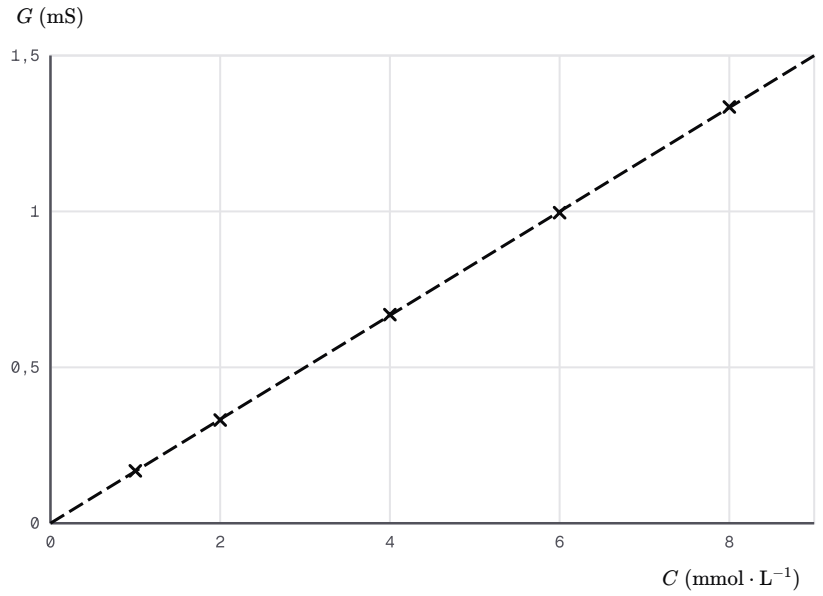
| Chapitre | Palier | Exercices |
| --- | --- | --- |
| État d'équilibre d'un système chimique | Entraînement | 7 |

### 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.

### 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.

### 3.

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

INDICE

**Outil :** le coefficient directeur d'une droite passant par l'origine, lu sur un point de la droite éloigné de l'origine.

### 4.

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

INDICE

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

### 5.

On dilue donc l'engrais cent fois. La solution diluée donne $G_d = 0{,}948\,\mathrm{mS}$ 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.

### Exercice 2

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

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

$$\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$$

À l'équilibre, à $25\,^\circ\text{C}$, on mesure la conductance avec une cellule de constante $k = 1{,}25 \times 10^{-2}\,\text{m}$. Données : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35{,}0\,\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{F}^-} = 5{,}54\,\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. On néglige les autres ions.

**Document.** Mesures aux bornes de la cellule :

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

**1.**

Calculer la conductance $G$, puis la conductivité $\sigma$ de la solution.

INDICE

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

**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.

**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.

**4.**

Calculer l'avancement final $x_f$ et le taux d'avancement final $\tau$. 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.

### 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.

### 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.

### 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.

### 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.

### 5.

Calculer les taux d'avancement finals $\tau_1$ et $\tau_2$ 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.

### 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

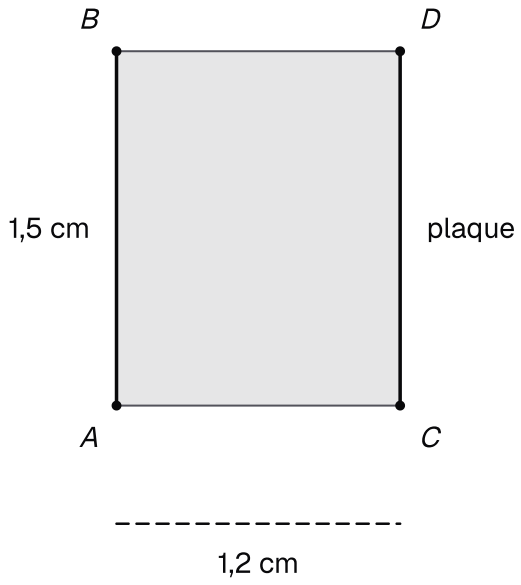
**Outil :** l'interprétation microscopique de l'état d'équilibre vue au chapitre précédent.

### 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.

**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.

### 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.

### 4.

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

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

INDICE

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

### 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 $k$.

### Exercice 5

## Dilutions successives d'une solution de vitamine C

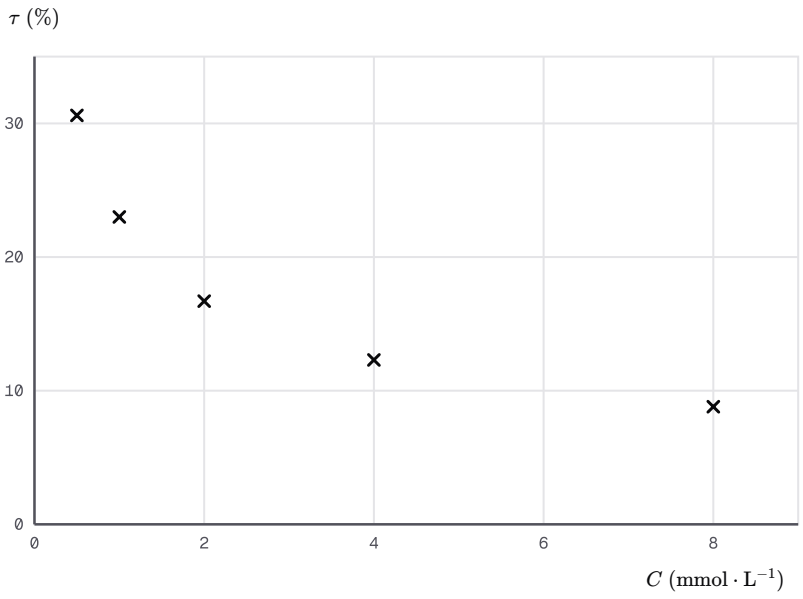
On dissout un comprimé de vitamine C (acide ascorbique) dans l'eau, puis on prépare des solutions de plus en plus diluées. Pour chacune, on mesure le pH à l'équilibre, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, et on en déduit le taux d'avancement final $\tau$ de la réaction de l'acide avec l'eau.

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$^{-1}$) | $\tau$ (%) |
|---|---|
| 8,00 | 8,8 |
| 4,00 | 12,3 |
| 2,00 | 16,7 |
| 1,00 | 23,0 |
| 0,500 | 30,6 |




**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 $\tau$ quand $C$ diminue, lu sur le graphe ou dans le tableau.

**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 $\tau$ écrit sous forme décimale.

**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.

**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.

**5.**

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

INDICE

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

### 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.

**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.

**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.

**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.

**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 $2{,}0 \times 10^{-4}$, à la concentration apportée $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

INDICE

**Outil :** la définition du taux d'avancement final.

### 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 $\sigma$ 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.

**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.

**3.**

Calculer le taux d'avancement final $\tau$ de la réaction de la méthylamine avec l'eau.

INDICE

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

**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.