BURHAN

Évolution spontanée d'un système chimique : exercices, application

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Évolution spontanée d'un système chimique	Application	8

Exercice 1

Expressions du quotient de réaction de trois équations

Pour chaque équation, écrire l'expression du quotient de réaction Q_r.

1.

Réaction de l'ammoniac avec l'eau, solvant de la solution :

$$\mathrm{NH_{3\,(aq)}} + \mathrm{H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+{}_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

INDICE

Se demander quel rôle joue l'eau dans cette solution.

CORRIGÉ

Ici, l'eau joue le rôle de solvant : on ne l'écrit pas dans Q_r.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{NH_4^+}] \cdot [\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{NH_3}]}$$

Le quotient ne contient que les trois espèces dissoutes, l'eau en étant exclue.

2.

Oxydation des ions étain(II) par les ions fer(III) :

$$2\,\mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}} + \mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Sn^{4+}_{(aq)}}$$

INDICE

Chaque concentration est élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique.

CORRIGÉ

Les quatre espèces sont dissoutes ; les deux ions fer ont un nombre stœchiométrique égal à 2.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]^2 \cdot [\mathrm{Sn^{4+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]^2 \cdot [\mathrm{Sn^{2+}}]}$$

Les concentrations des ions fer(II) et fer(III) apparaissent au carré, celles des ions étain à la puissance 1.

3.

Réaction d'une lame de plomb avec les ions argent :

$$\mathrm{Pb_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

INDICE

Repérer les espèces solides de l'équation.

CORRIGÉ

Le plomb et l'argent sont solides : seuls les ions restent dans le quotient.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$$

Le quotient compare les ions plomb formés au carré de la concentration des ions argent.

Exercice 2

Mélange d'acide méthanoïque et d'ammoniac

On mélange $V_1 = 15{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $V_2 = 35{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'ammoniac de concentration $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On néglige la faible réaction de chaque espèce avec l'eau dans sa propre solution. La réaction étudiée a pour équation :

$$\mathrm{HCOOH_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

Sa constante d'équilibre vaut $K = 3{,}2 \times 10^{5}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

1.

Calculer les concentrations $[\mathrm{HCOOH}]_i$ et $[\mathrm{NH_3}]_i$ dans le mélange, avant toute évolution.

INDICE

Le volume qui dilue chaque espèce est celui du mélange entier.

CORRIGÉ

Le volume total vaut $V = V_1 + V_2 = 50{,}0\,\mathrm{mL}$.

$$\begin{aligned}[\mathrm{HCOOH}]_i &= \frac{C_1 V_1}{V} \\ &= \frac{2{,}0 \times 10^{-2} \times 15{,}0}{50{,}0} \\ &= 6{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\mathrm{NH_3}]_i &= \frac{C_2 V_2}{V} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 35{,}0}{50{,}0} \\ &= 7{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Dans le mélange, les deux réactifs sont moins concentrés que dans leurs solutions de départ.

2.

Donner la valeur de $Q_{r,i}$ et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

INDICE

Regarder si les produits de la réaction sont présents juste après le mélange.

CORRIGÉ

Le mélange ne contient au départ ni ions méthanoate ni ions ammonium : le numérateur du quotient est nul.

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le système évolue donc dans le sens direct : l'acide méthanoïque réagit avec l'ammoniac en formant des ions méthanoate et des ions ammonium.

Exercice 3

Quotient de réaction d'une solution d'ions diamminoargent

Une solution contient des ions argent, de l'ammoniac et des ions diamminoargent, qui participent à la réaction :

$$\mathrm{Ag^+_{(aq)}} + 2\,\mathrm{NH_{3(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}}$$

de constante $K = 1{,}7 \times 10^{7}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. À un instant donné : $[\mathrm{Ag^+}] = 5{,}0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_3}] = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

1.

Exprimer Q_r pour cette équation, puis en donner la valeur numérique à l'instant considéré.

INDICE

Le coefficient de l'ammoniac dans l'équation intervient dans le quotient.

CORRIGÉ

L'ammoniac a un nombre stœchiométrique égal à 2 :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+}]}{[\mathrm{Ag^+}]\cdot[\mathrm{NH_3}]^2}$$

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{1{,}0 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-6} \times (2{,}0 \times 10^{-2})^2} \\ &= 5{,}0 \times 10^{6} \end{aligned}$$

À cet instant, le quotient de réaction vaut $5{,}0 \times 10^{6}$, sans unité.

2.

Le système est-il à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens évolue-t-il ?

INDICE

Comparer le quotient calculé à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

$Q_r = 5{,}0 \times 10^{6}$ et $K = 1{,}7 \times 10^{7}$:

$$Q_r < K$$

Le système n'est pas à l'équilibre : il évolue dans le sens direct, et des ions diamminoargent se forment aux dépens des ions argent et de l'ammoniac.

Exercice 4

Sens d'évolution : méthanoate et ammonium

On étudie à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ la réaction :

$$\mathrm{HCOO^-_{(aq)}} + \mathrm{NH_{4\,(aq)}^+} \rightleftharpoons \mathrm{HCOOH_{(aq)}} + \mathrm{NH_{3(aq)}}$$

de constante $K = 3{,}2 \times 10^{-6}$. Un mélange contient, juste après sa préparation : $[\mathrm{HCOO^-}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_4^+}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{HCOOH}]_i = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_3}]_i = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

1.

Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

INDICE

Les produits de cette équation sont l'acide méthanoïque et l'ammoniac.

CORRIGÉ

Les produits de l'équation figurent au numérateur :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{HCOOH}]\cdot[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{HCOO^-}]\cdot[\mathrm{NH_4^+}]}$$

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{5{,}0\times10^{-3}\times4{,}0\times10^{-4}}{2{,}0\times10^{-2}\times1{,}0\times10^{-2}} \\ &= 1{,}0\times10^{-2} \end{aligned}$$

Le quotient initial du mélange vaut $1{,}0 \times 10^{-2}$.

2.

En déduire le sens d'évolution spontanée et les espèces qui se forment.

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante donnée.

CORRIGÉ

$Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ et $K = 3{,}2 \times 10^{-6}$:

$$Q_{r,i} > K$$

Le système évolue dans le sens inverse : l'acide méthanoïque réagit avec l'ammoniac, et des ions méthanoate et ammonium se forment.

Exercice 5

Clou de fer dans une solution d'ions cuivre(II)

On plonge un clou de fer décapé dans une solution bleue de chlorure de cuivre(II), qui ne contient pas d'ions fer(II). La transformation possible a pour équation :

$$\mathrm{Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

de constante $K = 2 \times 10^{26}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

1.

Écrire l'expression de Q_r et donner sa valeur $Q_{r,i}$ dans l'état initial.

INDICE

Le fer et le cuivre métalliques sont des solides ; regarder ensuite si l'espèce du numérateur est présente au départ.

CORRIGÉ

Le fer et le cuivre, solides, sont exclus du quotient :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^{2+}}]}$$

Les ions fer(II) sont absents au départ, donc le numérateur est nul.

Le quotient de réaction initial vaut donc zéro.

2.

Prévoir le sens d'évolution spontanée du système.

INDICE

Comparer un quotient nul à une constante qui ne peut pas l'être.

CORRIGÉ

Le quotient initial est nul et la constante vaut 2×10^{26} :

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le système évolue dans le sens direct : le fer est oxydé en ions fer(II) et les ions cuivre(II) sont réduits en cuivre métallique.

3.

Décrire deux observations qui confirmeraient ce sens au bout de quelques minutes.

INDICE

Penser à l'aspect de la surface du clou et à la couleur de la solution.

CORRIGÉ

- le clou se recouvre d'un dépôt rouge-brun de cuivre métallique ;
- si les ions cuivre(II) sont en défaut, la teinte bleue de la solution pâlit et tire vers le vert pâle des ions fer(II).

Ces deux observations montrent la formation de cuivre et la consommation des ions cuivre(II), donc le sens direct prévu.

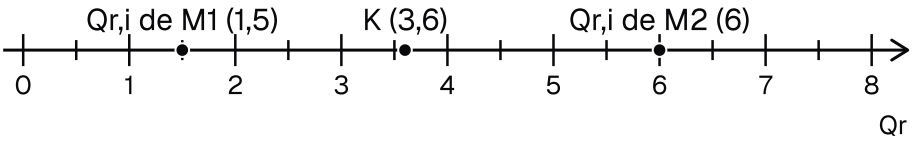
Exercice 6

Axe des Qr : acide benzoïque et ions éthanoate

L'acide benzoïque réagit avec les ions éthanoate selon :

$$\mathrm{C_6H_5COOH_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_5COO^-_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}}$$

de constante $K = 3{,}6$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Le document place sur un axe la constante K et les quotients initiaux de deux mélanges, M_1 et M_2.



Axe des valeurs de Qr pour la réaction de l'acide benzoïque avec les ions éthanoate : constante K et quotients initiaux des mélanges M1 et M2.

1.

Dans quel sens évolue le mélange M_1 ? Quelles espèces se forment ?

INDICE

Situer le point de M_1 par rapport à celui de K.

CORRIGÉ

Sur l'axe, $Q_{r,i}(M_1) = 1{,}5$ est à gauche de K :

$$Q_{r,i}(M_1) < K$$

Le mélange M_1 évolue dans le sens direct : des ions benzoate et de l'acide éthanoïque se forment.

2.

Même question pour le mélange M_2.

INDICE

Le point de M_2 est-il du même côté de K que celui de M_1 ?

CORRIGÉ

Sur l'axe, $Q_{r,i}(M_2) = 6{,}0$ est à droite de K :

$$Q_{r,i}(M_2) > K$$

Le mélange M_2 évolue dans le sens inverse : de l'acide benzoïque et des ions éthanoate se forment.

Exercice 7

Constante de la dissociation de l'ion diamminoargent

La formation de l'ion diamminoargent

$$\begin{aligned}&\mathrm{Ag^+_{(aq)}} + 2\,\mathrm{NH_{3(aq)}}\\&\rightleftharpoons \mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}}\end{aligned}$$

a pour constante $K = 1{,}7 \times 10^{7}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. On étudie l'équation écrite en sens inverse :

$$\begin{aligned}&\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}}\\&\rightleftharpoons \mathrm{Ag^+_{(aq)}} + 2\,\mathrm{NH_{3(aq)}}\end{aligned}$$

1.

Calculer la constante K' associée à l'équation de dissociation.

INDICE

Relire la propriété qui relie les constantes des deux écritures d'une même équation.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}K' &= \frac{1}{K}\\&= \frac{1}{1{,}7 \times 10^{7}}\\&= 5{,}9 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

La constante de l'équation de dissociation vaut $5{,}9 \times 10^{-8}$.

2.

Une solution contient $[\mathrm{Ag^+}] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_3}] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+] = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Calculer Q'_r pour l'équation de dissociation et prévoir le sens d'évolution.

INDICE

Dans l'équation de dissociation, l'ion complexe est le réactif.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}Q'_r &= \frac{[\mathrm{Ag^+}] \cdot [\mathrm{NH_3}]^2}{[[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+]}\\&= \frac{2{,}0 \times 10^{-3} \times (1{,}0 \times 10^{-2})^2}{5{,}0 \times 10^{-4}}\\&= 4{,}0 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

Comme $Q'_r > K'$, le système évolue dans le sens inverse de l'équation de dissociation.

Des ions diamminoargent se forment donc à partir des ions argent et de l'ammoniac.

3.

Vérifier cette conclusion avec l'équation de formation.

INDICE

Pour l'équation de formation, le quotient est l'inverse de celui de la dissociation.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{1}{Q'_r} \\ &= \frac{1}{4{,}0 \times 10^{-4}} \\ &= 2{,}5 \times 10^{3} \end{aligned}$$

Comme $Q_r < K = 1{,}7 \times 10^{7}$, l'équation de formation évolue dans le sens direct.

Les deux écritures conduisent à la même conclusion : l'ion complexe se forme.

Exercice 8

Variation de Qr : benzoate et ammonium

On mélange une solution de benzoate de sodium et une solution de chlorure d'ammonium. Le mélange ne contient au départ ni acide benzoïque ni ammoniac. La réaction étudiée est :

$$\mathrm{C_6H_5COO^-_{(aq)}} + \mathrm{NH_4^+{}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_5COOH_{(aq)}} + \mathrm{NH_{3(aq)}}$$

de constante $K = 8{,}9 \times 10^{-6}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

1.

Donner $Q_{r,i}$ et le sens d'évolution spontanée du système.

INDICE

Repérer les espèces du numérateur du quotient et vérifier si elles sont présentes au départ.

CORRIGÉ

L'acide benzoïque et l'ammoniac sont absents au départ : le numérateur de Q_r est nul.

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le système évolue dans le sens direct : il se forme de l'acide benzoïque et de l'ammoniac.

2.

Comment varie Q_r au cours de l'évolution ? Quelle valeur atteint-il dans l'état final ?

INDICE

Le système évolue jusqu'à un état particulier, caractérisé par la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Dans le sens direct, les produits se forment et les réactifs disparaissent : Q_r augmente à partir de 0.

$$Q_{r,\text{éq}} = K = 8{,}9 \times 10^{-6}$$

Le quotient croît donc jusqu'à la valeur très petite de K, ce qui, pour ce mélange sans produits, annonce une transformation très peu avancée.