BURHAN

Évolution spontanée d'un système chimique : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Évolution spontanée d'un système chimique	Entraînement	7

Exercice 1

Quatre solutions : acide éthanoïque et ammoniac

Au laboratoire, on verse dans un bécher, à l'aide de pipettes jaugées, les quatre solutions du tableau. On admet que chacune ne contient que l'espèce indiquée.

Solution	Espèce apportée	Concentration ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Volume (mL)
S_1	$\mathrm{CH_3COOH}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$10{,}0$
S_2	$\mathrm{NH_3}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$10{,}0$
S_3	$\mathrm{CH_3COO^-}$	$1{,}0\times10^{-1}$	$20{,}0$
S_4	$\mathrm{NH_4^+}$	$1{,}0\times10^{-1}$	$10{,}0$

La réaction mise en jeu a pour équation :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}76$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$.

1.

Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r associé à cette équation.

INDICE

Toutes les espèces de l'équation sont dissoutes.

CORRIGÉ

Les quatre espèces sont dissoutes, chacune avec un nombre stœchiométrique égal à un :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]\cdot[\mathrm{NH_4^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]\cdot[\mathrm{NH_3}]}$$

Les produits sont au numérateur, les réactifs au dénominateur, chacun à la puissance 1.

2.

Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction.

INDICE

Pour la réaction d'un acide avec la base d'un autre couple, la constante s'exprime avec les deux pKA.

CORRIGÉ

L'acide éthanoïque, de $\mathrm{p}K_{A1} = 4{,}76$, cède son proton à l'ammoniac, base du couple de $\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}25$:

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}} \\ &= 10^{\,9{,}25 - 4{,}76} \\ &= 10^{4{,}49} \\ &= 3{,}1\times10^{4} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre de la réaction vaut $3{,}1\times10^{4}$.

3.

Calculer les concentrations des quatre espèces dans le mélange, avant toute évolution.

INDICE

Additionner d'abord les quatre volumes.

CORRIGÉ

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

$$\begin{aligned}[\mathrm{CH_3COOH}]_i &= \frac{C_1 V_1}{V} \\ &= \frac{2{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0}{50{,}0} \\ &= 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

De même : $[\mathrm{NH_3}]_i = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{CH_3COO^-}]_i = 4{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_4^+}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Les deux produits sont ainsi cent fois plus concentrés que les deux réactifs.

4.

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

INDICE

Remplacer chaque concentration du quotient par sa valeur dans le mélange.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}Q_{r,i} &= \frac{4{,}0 \times 10^{-2} \times 2{,}0 \times 10^{-2}}{4{,}0 \times 10^{-4} \times 2{,}0 \times 10^{-4}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{4}\end{aligned}$$

Le quotient initial du mélange vaut $1{,}0 \times 10^{4}$.

5.

Prévoir le sens d'évolution spontanée du mélange et nommer les espèces formées.

INDICE

Ne pas conclure sur l'abondance des produits : comparer le quotient initial à la constante.

CORRIGÉ

$Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^{4}$ et $K = 3{,}1 \times 10^{4}$:

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

Malgré l'abondance des produits, le mélange évolue dans le sens direct : des ions éthanoate et des ions ammonium se forment encore.

Exercice 2

Ions diamminoargent dans un mélange de trois solutions

On mélange les trois solutions du tableau. On admet que chaque solution ne contient que l'espèce indiquée, avec des ions nitrate spectateurs.

Solution	Espèce	Concentration ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Volume (mL)
A	$\mathrm{Ag^+}$	$1{,}0\times10^{-2}$	$20{,}0$
B	$\mathrm{NH_3}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$10{,}0$
C	$\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+}$	$4{,}0\times10^{-2}$	$10{,}0$

La réaction étudiée est :

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

de constante $K = 1{,}7\times10^{7}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

1.

Calculer la quantité de matière de chaque espèce apportée par sa solution.

INDICE

Exprimer les volumes en litres avant de multiplier.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Ag^+}) &= C_A V_A \\ &= 1{,}0\times10^{-2} \\ &\quad \times 2{,}00\times10^{-2} \\ &= 2{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

De même : $n(\mathrm{NH_3}) = 2{,}0\times10^{-5}\,\mathrm{mol}$ et $n(\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+}) = 4{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{mol}$.

Ces trois quantités sont celles du mélange juste avant toute évolution.

2.

En déduire les concentrations des trois espèces dans le mélange.

INDICE

Diviser chaque quantité par le volume du mélange.

CORRIGÉ

Le volume du mélange vaut $V = 40{,}0\,\text{mL}$, soit $4{,}00 \times 10^{-2}\,\text{L}$.

$$\begin{aligned}&[\text{Ag}^+]_i \\ &= \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} \\ &= 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

De même : $[\text{NH}_3]_i = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'ammoniac est donc l'espèce la moins concentrée du mélange.

3.

Calculer $Q_{r,i}$.

INDICE

La concentration de l'ammoniac intervient au carré.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}&Q_{r,i} \\ &= \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-3} \times (5{,}0 \times 10^{-4})^2} \\ &= 8{,}0 \times 10^{6}\end{aligned}$$

Le quotient initial vaut $8{,}0 \times 10^{6}$.

4.

Prévoir le sens d'évolution spontanée et préciser ce qui arrive à l'ammoniac.

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante de formation.

CORRIGÉ

$Q_{r,i} = 8{,}0 \times 10^{6}$ et $K = 1{,}7 \times 10^{7}$:

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

Le mélange évolue dans le sens direct : l'ammoniac, déjà peu concentré, est encore consommé pour former des ions diamminoargent.

Exercice 3

Ions méthanoate et ammonium : deux écritures

On étudie un mélange dont les concentrations, avant toute évolution, sont données dans le tableau.

Espèce	HCOOH	$\mathrm{NH_3}$	$\mathrm{HCOO^-}$	$\mathrm{NH_4^+}$
Concentration ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}5 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$6{,}0 \times 10^{-2}$

La réaction est d'abord écrite :

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

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH/HCOO^-}) = 3{,}75$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$.

1.

Calculer la constante d'équilibre K de cette équation.

INDICE

L'acide méthanoïque cède son proton à l'ammoniac.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,9{,}25 - 3{,}75} \\ &= 10^{5{,}50} \\ &= 3{,}2 \times 10^{5} \end{aligned}$$

La constante de cette équation vaut $3{,}2 \times 10^{5}$.

2.

Calculer $Q_{r,i}$ pour cette écriture.

INDICE

Les produits de cette écriture sont l'ion méthanoate et l'ion ammonium.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{HCOO^-}] \cdot [\mathrm{NH_4^+}]}{[\mathrm{HCOOH}] \cdot [\mathrm{NH_3}]} \\ &= \frac{3{,}0 \times 10^{-2} \times 6{,}0 \times 10^{-2}}{2{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}5 \times 10^{-3}} \\ &= 6{,}0 \times 10^{2} \end{aligned}$$

Le quotient initial vaut $6{,}0 \times 10^{2}$ pour cette écriture.

3.

En déduire le sens d'évolution spontanée du mélange.

INDICE

Comparer les deux nombres sans changer d'écriture.

CORRIGÉ

$Q_{r,i} = 6{,}0 \times 10^{2}$ et $K = 3{,}2 \times 10^{5}$:

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

Le mélange évolue dans le sens direct : de l'acide méthanoïque et de l'ammoniac sont consommés.

4.

On écrit maintenant l'équation en sens inverse :

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

Calculer la constante K' et le quotient initial $Q'_{r,i}$ de cette écriture, puis retrouver le sens d'évolution.

INDICE

Chercher comment le quotient et la constante changent quand on écrit l'équation dans l'autre sens.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K' &= \frac{1}{K} \\ &= 10^{-5{,}50} \\ &= 3{,}2 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q'_{r,i} &= \frac{1}{Q_{r,i}} \\ &= 1{,}7 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Comme $Q'_{r,i} > K'$, le système évolue dans le sens inverse de cette seconde écriture.

Le sens inverse de la seconde écriture est le sens direct de la première : la conclusion ne change pas.

5.

Un élève compare $Q'_{r,i} = 1{,}7 \times 10^{-3}$ à $K = 3{,}2 \times 10^{5}$ et conclut que l'acide méthanoïque se forme. Expliquer son erreur.

INDICE

Vérifier si les deux nombres comparés se rapportent à la même écriture.

CORRIGÉ

L'élève compare le quotient de la seconde écriture à la constante de la première. De $Q'_{r,i} < K$, il tire le sens direct de la seconde écriture, qui forme l'acide méthanoïque.

Il fallait comparer $Q'_{r,i}$ à $K' = 3{,}2 \times 10^{-6}$: sa conclusion est fausse, l'acide méthanoïque est consommé.

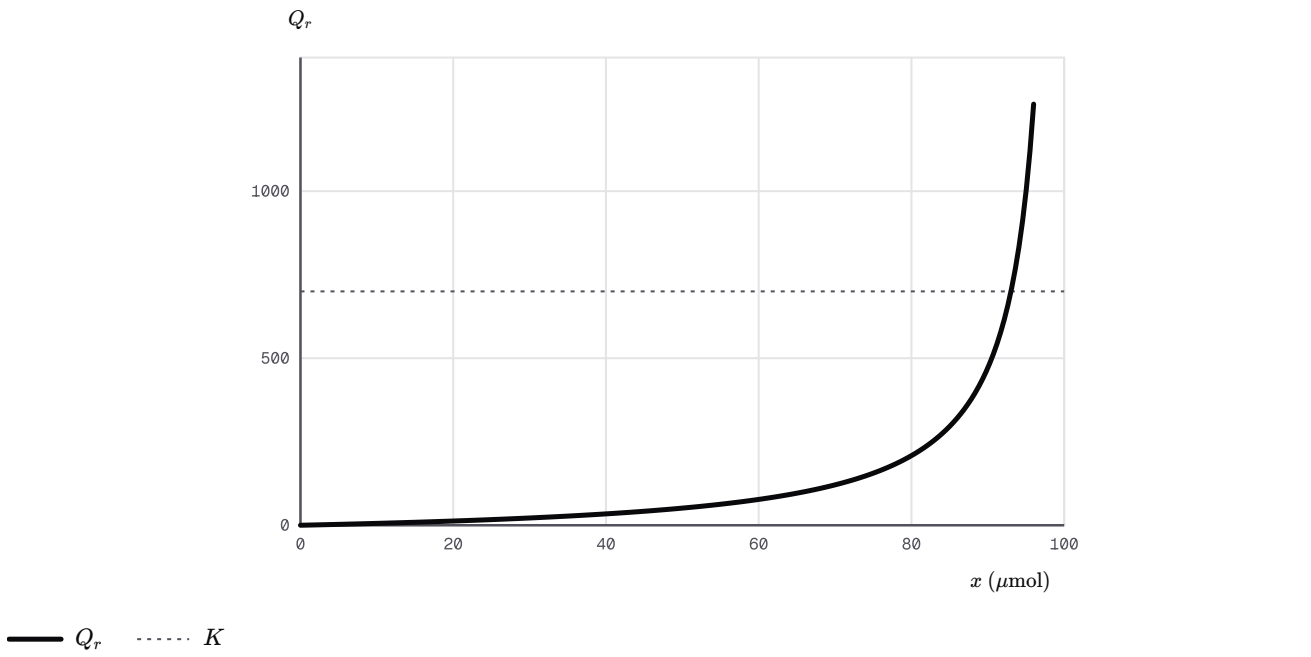
Exercice 4

Courbe de Qr : formation du triiodure

On prépare $V = 100{,}0\,\text{mL}$ d'une solution contenant $0{,}100\,\text{mmol}$ de diiode et $2{,}00\,\text{mmol}$ d'ions iodure, sans ions triiodure. La réaction

$$\text{I}_{2\,(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{I}^-_{3\,(\text{aq})}$$

a pour constante $K = 7{,}0 \times 10^2$ à $25\,^\circ\text{C}$. Le document représente Q_r en fonction de l'avancement x, exprimé en μmol, avec la droite d'ordonnée K.



Quotient de réaction Qr en fonction de l'avancement x (en micromoles) pour 100,0 mL contenant 0,100 mmol de diiode et 2,00 mmol d'ions iodure ; droite horizontale d'ordonnée K = 7,0 × 10².

1.

Dresser le tableau d'avancement en μmol.

INDICE

Convertir les quantités initiales en micromoles ; un ion triiodure se forme par ion iodure consommé.

CORRIGÉ

$0{,}100\,\text{mmol} = 100\,\mu\text{mol}$ et $2{,}00\,\text{mmol} = 2\,000\,\mu\text{mol}$.

État	I_2	I^-	I_3^-
initial	100	$2\,000$	0
en cours	$100 - x$	$2\,000 - x$	x

Le diiode est le réactif limitant : l'avancement ne peut dépasser $100\,\mu\text{mol}$.

2.

Montrer que $Q_r = \dfrac{1{,}0 \times 10^{5}\, x}{(100 - x)(2\,000 - x)}$, avec x en μmol.

INDICE

Une quantité en micromoles divisée par le volume du mélange, en litres, donne une concentration en mol par litre après conversion.

CORRIGÉ

Pour une quantité n en μmol, la concentration vaut $\dfrac{n \times 10^{-6}}{0{,}1000} = n \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi $[\text{I}_3^-] = x \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{I}_2] = (100 - x) \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = (2\,000 - x) \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{x \times 10^{-5}}{(100 - x) \times 10^{-5}} \\ &\quad \times \frac{1}{(2\,000 - x) \times 10^{-5}} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{5}\, x}{(100 - x)(2\,000 - x)} \end{aligned}$$

Le numérateur croît et le dénominateur décroît avec x : le quotient augmente au cours de la transformation.

3.

Lire sur le document l'avancement final $x_{\text{éq}}$.

INDICE

L'état final est celui où le quotient atteint la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

La courbe coupe la droite d'ordonnée K pour :

$$x_{\text{éq}} \approx 93\,\mu\text{mol}$$

L'évolution s'arrête à cet avancement, où le quotient de réaction atteint la constante d'équilibre.

4.

Calculer le taux d'avancement final τ de la transformation.

INDICE

Comparer l'avancement final à l'avancement maximal fixé par le réactif limitant.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}} \\ &= \frac{93}{100} \\ &= 0{,}93 \end{aligned}$$

Environ 93 % du diiode est transformé en ions triiodure dans l'état final.

5.

Calculer les concentrations finales, puis Q_r dans l'état final, et commenter.

INDICE

Reprendre la dernière ligne du tableau avec l'avancement lu.

CORRIGÉ

Avec $x_{\text{éq}} = 93\,\mu\text{mol}$: $[\text{I}_3^-] = 9{,}3 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{I}_2] \approx 7 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = 1{,}91 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} Q_{r,\text{éq}} &= \frac{9{,}3 \times 10^{-4}}{7 \times 10^{-5} \times 1{,}91 \times 10^{-2}} \\ &\approx 7 \times 10^{2} \end{aligned}$$

Le quotient final est égal à K à la précision de la lecture, qui ne garde qu'un chiffre significatif : l'état final lu sur la courbe est bien l'état d'équilibre.

Exercice 5

Mesure de pH : acide éthanoïque et ammoniac

On étudie la réaction :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3\,(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

de constante $K = 3{,}1 \times 10^{4}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$, avec $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}76$. Le tableau donne les concentrations d'un mélange juste après sa préparation, et le pH mesuré quand il n'évolue plus.

$[\mathrm{CH_3COOH}]_i$	$[\mathrm{NH_3}]_i$	$[\mathrm{CH_3COO^-}]_i$	$[\mathrm{NH_4^+}]_i$	**pH final**
$2{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$4{,}58$

Les concentrations sont exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

1.

Décrire comment mesurer le pH du mélange de façon fiable.

INDICE

Penser au réglage de l'appareil avant la mesure et au moment où l'on relève la valeur.

CORRIGÉ

- étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampons, par exemple de pH 4 et 7 ;
- rincer la sonde à l'eau distillée, l'essuyer, puis la plonger dans le mélange agité ;
- attendre que la valeur affichée soit stable, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, avant de la relever.

Une valeur stable indique que le mélange n'évolue plus : c'est le pH de l'état final.

2.

Calculer $Q_{r,i}$ et prévoir le sens d'évolution spontanée.

INDICE

Remplacer les concentrations du tableau dans le quotient de l'équation.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{5{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 10^{-2}}{2{,}0 \times 10^{-2} \times 5{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 0{,}50 \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le sens direct est prévu : l'acide éthanoïque doit réagir avec l'ammoniac et former des ions éthanoate.

3.

Calculer le rapport $\frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$ avant l'évolution, puis dans l'état final à partir du pH mesuré.

INDICE

La relation entre le pH, le pKA et le rapport des concentrations d'un couple a été vue avec les transformations acido-basiques.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} r_i &= \frac{5{,}0 \times 10^{-3}}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 0{,}25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_f &= 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A} \\ &= 10^{\,4{,}58-4{,}76} \\ &= 0{,}66 \end{aligned}$$

Le rapport passe de $0{,}25$ avant l'évolution à $0{,}66$ dans l'état final.

4.

La mesure confirme-t-elle le sens prévu ? Justifier.

INDICE

Se demander si l'ion éthanoate a été formé ou consommé.

CORRIGÉ

Le rapport a augmenté ($0{,}66 > 0{,}25$) : de l'acide éthanoïque a été consommé et des ions éthanoate se sont formés.

La mesure du pH confirme donc le sens direct prévu par la comparaison du quotient initial à la constante.

Exercice 6

Poudre de fer et ions fer(III) : suivi par absorbance

On introduit de la poudre de fer, en excès, dans $V = 50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution de chlorure de fer(III) de concentration $3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, qui ne contient pas d'ions fer(II). La réaction est :

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

Sa constante, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, est de l'ordre de 10^{41}. Un spectrophotomètre, réglé sur une longueur d'onde où seuls les ions fer(III) absorbent, donne leur concentration au cours du temps. Le volume reste constant.

t (min)	0	5	15
$[\mathrm{Fe^{3+}}]$ ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}8 \times 10^{-2}$	$6{,}0 \times 10^{-3}$

1.

Justifier le choix d'une mesure d'absorbance pour suivre cette transformation.

INDICE

Se demander quelle espèce colore la solution et ce que mesure l'appareil.

CORRIGÉ

Les ions fer(III) sont les seuls à absorber à la longueur d'onde choisie, et l'absorbance est proportionnelle à leur concentration. La mesure suit donc leur consommation sans prélever ni perturber le mélange.

2.

Écrire l'expression de Q_r, donner $Q_{r,i}$ et le sens d'évolution spontanée.

INDICE

Le fer métallique ne figure pas dans le quotient ; regarder quels ions sont présents au départ.

CORRIGÉ

Le fer métallique est exclu du quotient :

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

Les ions fer(II) sont absents au départ : $Q_{r,i} = 0 < K$.

Le système évolue dans le sens direct : le fer et les ions fer(III) forment des ions fer(II).

3.

Dresser le tableau d'avancement en mmol.

INDICE

Calculer d'abord la quantité initiale d'ions fer(III) ; deux ions fer(III) sont consommés quand trois ions fer(II) se forment.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} &n_i(\mathrm{Fe^{3+}}) \\ &= 3{,}0 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 50{,}0 \times 10^{-3} \\ &= 1{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

État	Fe	$\mathrm{Fe^{3+}}$	$\mathrm{Fe^{2+}}$
initial	en excès	$1{,}5$	0
en cours	en excès	$1{,}5 - 2x$	$3x$

Le fer étant en excès, seuls les ions fer(III) limitent l'avancement.

4.

Calculer l'avancement x et Q_r à $t = 5\,\mathrm{min}$.

INDICE

La concentration mesurée donne la quantité restante d'ions fer(III), qui fixe l'avancement.

CORRIGÉ

À $t = 5\,\mathrm{min}$, $n(\mathrm{Fe^{3+}}) = 1{,}8 \times 10^{-2} \times 50{,}0 = 0{,}90\,\mathrm{mmol}$, donc $1{,}5 - 2x = 0{,}90$ et $x = 0{,}30\,\mathrm{mmol}$.

$$\begin{aligned} &[\mathrm{Fe^{2+}}] \\ &= \frac{3x}{V} \\ &= 1{,}8 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &Q_r \\ &= \frac{(1{,}8 \times 10^{-2})^3}{(1{,}8 \times 10^{-2})^2} \\ &= 1{,}8 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

À cet instant, le quotient de réaction vaut $1{,}8 \times 10^{-2}$.

5.

Calculer de même Q_r à $t = 15\,\text{min}$.

INDICE

Reprendre la même démarche avec la troisième mesure.

CORRIGÉ

$n(\text{Fe}^{3+}) = 6{,}0 \times 10^{-3} \times 50{,}0 = 0{,}30\,\text{mmol}$, donc $x = 0{,}60\,\text{mmol}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 3{,}6 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{(3{,}6 \times 10^{-2})^3}{(6{,}0 \times 10^{-3})^2} \\ &= 1{,}3 \end{aligned}$$

À $t = 15\,\text{min}$, le quotient de réaction vaut $1{,}3$.

6.

Comment évolue Q_r au cours du temps ? Ce résultat est-il cohérent avec le sens prévu ?

INDICE

Ranger les trois valeurs du quotient dans l'ordre chronologique.

CORRIGÉ

Q_r passe de 0 à $1{,}8 \times 10^{-2}$ puis à $1{,}3$: il augmente au cours du temps.

Un quotient qui croît vers la constante d'équilibre correspond au sens direct ; la constante étant immense, l'évolution ne cesse qu'avec la quasi-disparition des ions fer(III).

Exercice 7

Vérifier le sens de deux mélanges par le pH

On étudie la réaction :

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

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH/HCOO^-}) = 3{,}75$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$. Le tableau donne la composition de deux mélanges avant évolution, en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, et le pH mesuré quand ils n'évoluent plus.

Mélange	$[\mathrm{HCOO^-}]_i$	$[\mathrm{NH_4^+}]_i$	$[\mathrm{HCOOH}]_i$	$[\mathrm{NH_3}]_i$	pH final
M_1	$1{,}0\times10^{-2}$	$1{,}0\times10^{-2}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$4{,}79$
M_2	$2{,}0\times10^{-2}$	$2{,}0\times10^{-2}$	0	0	$6{,}50$

1.

On dispose de quatre solutions, chacune à $5{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: méthanoate de sodium, chlorure d'ammonium, acide méthanoïque et ammoniac. Proposer un protocole pour préparer $100{,}0\,\mathrm{mL}$ du mélange M_1, puis mesurer son pH.

INDICE

Chaque volume à prélever se déduit de la concentration voulue dans le mélange et du volume de la fiole.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} V(\mathrm{HCOO^-}) &= \frac{1{,}0\times10^{-2}\times100{,}0}{5{,}0\times10^{-2}} \\ &= 20{,}0\,\mathrm{mL} \end{aligned}$$

De même : $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de chlorure d'ammonium, $4{,}00\,\mathrm{mL}$ d'acide méthanoïque et $2{,}00\,\mathrm{mL}$ d'ammoniac, à la précision de la fiole et des pipettes.

- prélever chaque volume à la pipette jaugée et le verser dans une fiole jaugée de $100{,}0\,\mathrm{mL}$;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et agiter ;
- mesurer le pH avec un pH-mètre étalonné, quand la valeur affichée est stable.

Ce protocole fournit le mélange voulu et la mesure du pH de son état final.

2.

Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.

INDICE

L'ion ammonium cède ici son proton à l'ion méthanoate.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K &= 10^{3,75-9,25} \\ &= 10^{-5,50} \\ &= 3,2 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

La constante de la réaction vaut $3,2 \times 10^{-6}$, très inférieure à 1.

3.

Calculer $Q_{r,i}$ du mélange M_1 et prévoir son sens d'évolution.

INDICE

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

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-2} \times 1,0 \times 10^{-2}} \\ &= 2,0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} > K$, le mélange M_1 doit évoluer dans le sens inverse : l'acide méthanoïque et l'ammoniac sont consommés.

4.

Exploiter le pH mesuré pour M_1 : calculer le rapport $\frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]}$ avant et après l'évolution, puis conclure.

INDICE

Le pH et le pKA du couple de l'acide méthanoïque donnent le rapport final.

CORRIGÉ

Avant l'évolution, le rapport vaut $\frac{1,0 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-3}} = 5,0$.

$$\begin{aligned} r_f &= 10^{4,79-3,75} \\ &= 10^{1,04} \\ &= 11 \end{aligned}$$

Le rapport passe de $5,0$ à 11 : la base du couple, l'ion méthanoate, s'est formée, conformément au sens inverse prévu pour ce mélange.

5.

Prévoir le sens d'évolution de M_2, puis exploiter son pH final pour le vérifier.

INDICE

Le mélange ne contient au départ aucun produit de l'équation ; le pH donne le rapport des deux formes du couple de l'acide méthanoïque.

CORRIGÉ

Pour M_2, $Q_{r,i} = 0 < K$: le sens direct est prévu, avec formation d'acide méthanoïque.

$$\begin{aligned}\frac{[\mathrm{HCOOH}]}{[\mathrm{HCOO^-}]} &= 10^{3,75-6,50} \\ &= 1,8 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

De l'acide méthanoïque est apparu, en très faible proportion : la mesure confirme le sens direct, pour une transformation très peu avancée.