Corrigé et barème – Évolution spontanée : quotient de réaction et constante d'équilibre

Transformation non totale, taux d'avancement final et état d'équilibre dynamique ; quotient de réaction Qr ; constante d'équilibre K(T) ; critère d'évolution spontanée appliqué aux réactions d'oxydo-réduction, acide-base et de précipitation ; calcul de l'état final (second degré, Python).

Durée : 90 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Exercice 1 – Acide nitreux et ion méthanoate ★★ *(5 pts)*

a) Le volume double : $[HNO_2]_0 = [HCOO^-]_0 = 4{,}0 \times 10^{-2} \times 50{,}0 \div 100{,}0 = \mathbf{2{,}0 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}}$ (1 pt). (1)

b) $Q_r = \dfrac{[NO_2^-] \times [HCOOH]}{[HNO_2] \times [HCOO^-]}$ (0,5 pt). Pas de produit au départ : $Q_{r,i} = 0 < K$, évolution dans le **sens direct** (0,5 pt). (1)

c) $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $x_f = 1{,}33 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 = 1{,}33 \times 10^{-3}$ mol (0,5 pt). $\tau = 1{,}33 \div 2{,}0 = \mathbf{0{,}665}$, soit environ 67 % : transformation non totale, les quatre espèces coexistent (0,5 pt). (1)

d) À l'équilibre, $[HNO_2] = [HCOO^-] = 2{,}0 \times 10^{-2} - 1{,}33 \times 10^{-2} = 0{,}67 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ et $[NO_2^-] = [HCOOH] = 1{,}33 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ (0,5 pt). $Q_{r,éq} = \dfrac{(1{,}33 \times 10^{-2})^2}{(0{,}67 \times 10^{-2})^2} \approx \mathbf{3{,}9 = K}$, comme attendu à l'équilibre (0,5 pt). (1)

e) La transformation est terminée : $Q_r = K$, la composition ne change plus, les réactions dans les deux sens se poursuivent à la même vitesse (équilibre dynamique) ; attendre ne change rien (0,5 pt). Un catalyseur accélère autant les deux réactions : il ne change ni K ni l'état final, τ resterait **0,665** (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Calculer Q_r avec les concentrations des solutions avant mélange : chaque concentration doit être recalculée dans les 100,0 mL.

Exercice 2 – Le test des ions sulfate ★★ *(5 pts)*

a) C'est l'équation inversée : $K' = 1 \div (1{,}1 \times 10^{-10}) \approx \mathbf{9{,}1 \times 10^{9}}$ (1 pt). (1)

b) Volume 11,0 mL : $[Ba^{2+}]_0 = 0{,}10 \times 1{,}0 \div 11{,}0 \approx 9{,}1 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ et $[SO_4^{2-}]_0 = 1{,}5 \times 10^{-2} \times 10{,}0 \div 11{,}0 \approx 1{,}36 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ (0,5 pt). $Q_{r,i} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] \approx \mathbf{1{,}2 \times 10^{-4}}$ (0,5 pt). (1)

c) $Q_{r,i} \approx 1{,}2 \times 10^{-4} > K = 1{,}1 \times 10^{-10}$: la dissolution évolue dans le sens inverse, un **précipité se forme** (0,5 pt). Avec l'équation de précipitation, $Q'_{r,i} = 1 \div Q_{r,i} \approx 8{,}1 \times 10^{3} < K' \approx 9{,}1 \times 10^{9}$: sens direct de cette équation, la précipitation, même conclusion. « $Q_r > K$, donc précipité » ne vaut que pour l'équation de dissolution (0,5 pt). (1)

d) Précipité possible dès que $[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] > K$, avec $[Ba^{2+}] = 9{,}1 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ (0,5 pt) : $[SO_4^{2-}] > 1{,}1 \times 10^{-10} \div (9{,}1 \times 10^{-3}) \approx \mathbf{1{,}2 \times 10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}}$. Au-delà, un précipité se forme, même s'il est trop faible pour être vu (0,5 pt). (1)

e) Ba^{2+} est limitant : il reste $[SO_4^{2-}] \approx 1{,}36 \times 10^{-2} - 0{,}91 \times 10^{-2} \approx 4{,}5 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ et $[Ba^{2+}]_{éq} = K \div [SO_4^{2-}] \approx \mathbf{2{,}4 \times 10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}}$ (0,5 pt). Seules $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol des $1{,}5 \times 10^{-4}$ mol d'ions sulfate ont précipité, soit **67 %** : le test les révèle sans les éliminer tous (0,5 pt). (1)

Le point clé — Pour un solide, l'équation de dissolution et celle de précipitation sont inverses l'une de l'autre : leurs constantes aussi.

Exercice 3 – Du cuivre dans une solution de nitrate d'argent ★★★ *(5 pts)*

a) Les métaux sont solides : $Q_r = \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$, avec l'exposant 2 et non un facteur 2 (0,5 pt). $[Cu^{2+}]_0 = 0$: $Q_{r,i} = 0 < K$, **sens direct** : le cuivre se couvre d'argent et la solution bleuit (0,5 pt). (1)

b) $n(Cu) = 0{,}0508 \div 63{,}5 = 0{,}00080$ mol, soit $8{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; $n(Ag^+) = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}2000 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol (0,5 pt). Les ions Ag^+ disparaîtraient pour $2\,x = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol, soit $x = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; le cuivre pour $x = 8{,}0 \times 10^{-4}$ mol. Le **cuivre** est limitant, $x_{max} = \mathbf{8{,}0 \times 10^{-4}\ mol}$ (0,5 pt). (1)

c) Il s'est formé $8{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'ions Cu^{2+} et il reste $2{,}0 \times 10^{-3} - 2 \times 8{,}0 \times 10^{-4} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'ions Ag^+ : $[Cu^{2+}] = 4{,}0 \times 10^{-3}$ et $[Ag^+] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} (0,5 pt). $Q_r = \dfrac{4{,}0 \times 10^{-3}}{(2{,}0 \times 10^{-3})^2} = \mathbf{1{,}0 \times 10^{3}}$, très inférieur à K (0,5 pt). (1)

d) Quand le cuivre est épuisé, Q_r est encore très inférieur à K : l'évolution s'arrête faute de réactif, $x_f = x_{max} = 8{,}0 \times 10^{-4}$ mol, $\tau = 1$, la transformation est **totale** (0,5 pt). $Q_{r,f} \neq K$: ce n'est **pas un état d'équilibre** (0,5 pt). (1)

e) Deux atomes d'argent par unité d'avancement : $m(Ag) = 2 \times 8{,}0 \times 10^{-4} \times 107{,}9 \approx \mathbf{0{,}17\ g}$ (0,5 pt). Il faut $n(Cu) \geq n(Ag^+)_0 \div 2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol, soit $m \geq 1{,}0 \times 10^{-3} \times 63{,}5\ g = \mathbf{63{,}5\ mg}$ (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Oublier le nombre stœchiométrique 2 : deux ions Ag^+ disparaissent par unité d'avancement, et $[Ag^+]$ est au carré dans Q_r. Et conclure à un équilibre parce que la transformation s'est arrêtée : ici $Q_{r,f} = 1{,}0 \times 10^{3}$ reste très inférieur à K, l'arrêt vient de la disparition du cuivre.

Exercice 4 – Une solution d'éthanoate d'ammonium ★★★ *(5 pts)*

a) $=$ (1) + l'inverse de (2) : $NH_4^+ + HO^- + CH_3COO^- + H_2O = NH_3 + H_2O + CH_3COOH + HO^-$, où HO^- et H_2O se simplifient (0,5 pt). Constantes : $K_3 = K_1 \times (1 \div K_2) = 5{,}6 \times 10^4 \div (1{,}7 \times 10^9) \approx \mathbf{3{,}3 \times 10^{-5}}$; le produit $K_1 \times K_2 \approx 9{,}5 \times 10^{13}$ oublierait d'inverser (2) (0,5 pt). (1)

b) Équation inversée : $K\prime = 1 \div K_3 \approx \mathbf{3{,}0 \times 10^{4}}$ (0,5 pt). Mais S ne contient ni ammoniac ni acide éthanoïque, les réactifs de l'élève : son équation ne peut avancer que dans le sens inverse, c'est-à-dire le sens direct de (3), où $Q_{r,i} = 0 < K_3$. Le sens vient de la comparaison de $Q_{r,i}$ à la constante, jamais de la seule valeur de $K\prime$ (0,5 pt). (1)

c) $[NH_3] = [CH_3COOH] = y$, $[NH_4^+] = 0{,}10 - y$, $[CH_3COO^-] = 0{,}30 - y$; $y^2 = K_3\,(0{,}10 - y)(0{,}30 - y)$ donne l'équation (0,5 pt). $\Delta = (0{,}40\ K_3)^2 + 4 \times (1 - K_3) \times 0{,}030\ K_3 \approx 3{,}96 \times 10^{-6}$; racines $\approx \mathbf{9{,}9 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ et $\approx -1{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, impossible : $[NH_3]$ serait négative. On garde $y \approx 9{,}9 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, bien entre 0 et $y_{max} = 0{,}10$ mol·L^{-1} (0,5 pt). (1)

d) NH_4^+ est limitant : $\tau = 9{,}9 \times 10^{-4} \div 0{,}10 \approx \mathbf{9{,}9 \times 10^{-3}}$, soit 1 % environ (0,5 pt). Seul, l'éthanoate d'ammonium donne $(y \div (0{,}10 - y))^2 = K_3$, $\tau = \sqrt{K_3} \div (1 + \sqrt{K_3}) \approx 5{,}7 \times 10^{-3}$: l'excès d'ions éthanoate fait avancer la transformation (τ presque doublé), avec la même constante ; τ dépend de l'état initial, K non (0,5 pt). (1)

e) $Q_r = \dfrac{0{,}050 \times 9{,}9 \times 10^{-4}}{0{,}099 \times 0{,}299} \approx \mathbf{1{,}7 \times 10^{-3}}$ (0,5 pt). $Q_r > K_3$: évolution dans le **sens inverse**, l'ammoniac ajouté réagit avec l'acide éthanoïque (0,5 pt). (1)

Le point clé — Pour combiner des équations, on inverse d'abord celles qui sont écrites à l'envers (constante $1 \div K$), puis on multiplie les constantes. Et une constante supérieure à 10^4 ne dit rien du sens : seule la comparaison de $Q_{r,i}$ à K le donne.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).