Devoir surveillé – 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

Nom : _____ Date : _____ Note : _____ / 20

Tous les calculs doivent figurer sur la copie. Les résultats seront donnés sous la forme la plus simple possible.

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

À 25 °C, la réaction $\mathrm{HNO_2(aq) + HCOO^-(aq) = NO_2^-(aq) + HCOOH(aq)}$ a pour constante $K = 3{,}9$. On mélange 50,0 mL d'une solution d'acide nitreux $\mathrm{HNO_2}$ à $4{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} et 50,0 mL d'une solution de méthanoate de sodium à $4{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. À l'équilibre, un dosage donne $[\mathrm{HCOOH}] = 1{,}33 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

a) Calculer les concentrations en acide nitreux et en ions méthanoate juste après le mélange.

b) Exprimer le quotient de réaction et donner sa valeur initiale. En déduire le sens d'évolution.

c) Calculer l'avancement maximal, l'avancement final et le taux d'avancement final. Conclure.

d) Calculer le quotient de réaction à l'équilibre et le comparer à K.

e) Un élève affirme : « La transformation n'est pas totale parce qu'on n'a pas attendu assez longtemps ; avec un catalyseur, τ atteindrait 1. » Discuter ces deux affirmations.

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

À 25 °C, $\mathrm{BaSO_4(s) = Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)}$ a pour constante $K = 1{,}1 \times 10^{-10}$. Pour tester la présence d'ions sulfate dans une eau, on ajoute 1,0 mL d'une solution de chlorure de baryum à 0,10 mol·L^{-1} à 10,0 mL de cette eau. Une eau minérale A contient $1{,}5 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} d'ions sulfate.

a) Donner la constante d'équilibre de la réaction de précipitation $\mathrm{Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) = BaSO_4(s)}$.

b) Calculer $[\mathrm{Ba^{2+}}]$ et $[\mathrm{SO_4^{2-}}]$ juste après l'ajout à l'eau A, puis le quotient de réaction associé à la dissolution.

c) Un précipité blanc de sulfate de baryum se forme-t-il ? Justifier avec ce quotient, puis avec le quotient $Q_{r,i}$ associé à l'équation de précipitation, et vérifier que les deux conclusions concordent.

d) Déterminer la concentration en ions sulfate du mélange au-dessous de laquelle aucun précipité ne pourrait se former.

e) Dans le mélange obtenu avec l'eau A, calculer $[\mathrm{Ba^{2+}}]$ à l'équilibre et commenter. Quelle fraction des ions sulfate de l'eau a précipité ? Le test les élimine-t-il tous ?

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

À 25 °C, $\mathrm{Cu(s) + 2\ Ag^+(aq) = Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)}$ a pour constante $\mathrm{K = 3{,}0 \times 10^{15}}$. On introduit $\mathrm{m = 50{,}8\ mg}$ de poudre de cuivre dans $\mathrm{V = 200{,}0\ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent à $\mathrm{1{,}0 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, sans ions cuivre(II). Données : $\mathrm{M(Cu) = 63{,}5\ g{\cdot}mol^{-1}}$; $\mathrm{M(Ag) = 107{,}9\ g{\cdot}mol^{-1}}$.

a) Exprimer le quotient de réaction, calculer sa valeur initiale et prévoir le sens d'évolution.

b) Calculer les quantités initiales des réactifs, identifier le réactif limitant et donner l'avancement maximal.

c) Calculer $\mathrm{[Cu^{2+}]}$, $\mathrm{[Ag^+]}$ et le quotient de réaction dans l'état où l'avancement vaut $\mathrm{x_{max}}$, puis comparer ce quotient à K.

d) En déduire l'avancement final. L'état final est-il un état d'équilibre ? Justifier.

e) Calculer la masse d'argent déposé. Quelle masse minimale de cuivre aurait-il fallu pour consommer presque tous les ions argent ?

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

À 25 °C : (1) $\mathrm{NH_4^+(aq) + HO^-(aq) = NH_3(aq) + H_2O(\ell)}$, $\mathrm{K_1 = 5{,}6 \times 10^4}$; (2) $\mathrm{CH_3COOH(aq) + HO^-(aq) = CH_3COO^-(aq) + H_2O(\ell)}$, $\mathrm{K_2 = 1{,}7 \times 10^9}$. On étudie (3) : $\mathrm{NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq) = NH_3(aq) + CH_3COOH(aq)}$ dans une solution S d'éthanoate d'ammonium et d'éthanoate de sodium : $\mathrm{[NH_4^+]_0 = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}}$ et $\mathrm{[CH_3COO^-]_0 = 0{,}30\ mol{\cdot}L^{-1}}$, sans ammoniac ni acide éthanoïque.

a) Montrer que l'équation (3) s'obtient en combinant (1) et (2), puis que sa constante vaut $\mathrm{K_3 \approx 3{,}3 \times 10^{-5}}$. On prendra cette valeur dans la suite.

b) Un élève écrit la réaction dans l'autre sens, $\mathrm{NH_3(aq) + CH_3COOH(aq) = NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)}$, calcule sa constante et conclut : « elle dépasse 10^4, donc S évolue dans le sens direct de mon équation. » Donner cette constante, puis corriger l'élève.

c) Montrer que l'avancement volumique y à l'équilibre vérifie $\mathrm{(1 - K_3)\ y^2 + 0{,}40\ K_3\ y - 0{,}030\ K_3 = 0}$, résoudre cette équation et justifier le choix de la racine.

d) Calculer le taux d'avancement final. Le comparer à celui d'une solution d'éthanoate d'ammonium seul, où $\mathrm{[NH_4^+]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}}$, et commenter.

e) Dans S à l'équilibre, on ajoute de l'ammoniac jusqu'à $\mathrm{[NH_3] = 0{,}050\ mol{\cdot}L^{-1}}$, sans changer les autres concentrations. Calculer $\mathrm{Q_r}$ et prévoir le sens d'évolution.

Bon courage !

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).