

## Exercices du chapitre Chimie 9 : Évolution spontanée d'un système

Les équations des réactions seront écrites avec les nombres entiers les plus petits possibles.

Toutes les constantes d'équilibre sont données à 25 °C.

### Applications directes

#### Définir un quotient de réaction

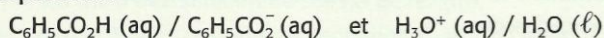
(§ 1 du cours)

#### 2. Exprimer le quotient d'une réaction

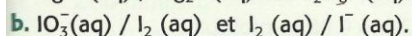
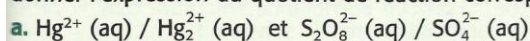


(voir les difficultés du chapitre)

1. Écrire l'équation d'une réaction mettant en jeu les couples acido-basiques suivants, puis donner l'expression du quotient de réaction correspondant :

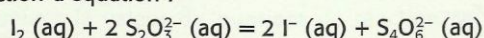


2. Après avoir écrit les demi-équations d'oxydoréduction, écrire une équation de la réaction mettant en jeu les couples suivants, puis donner l'expression du quotient de réaction correspondant :

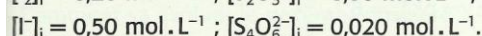
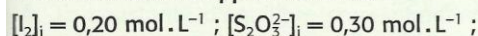


#### 3. Calculer un quotient de réaction

Soit une solution contenant du diiode  $\text{I}_2$ , des ions iodure  $\text{I}^-$ , thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Ce système peut être le siège d'une réaction d'équation :



Les concentrations apportées valent :

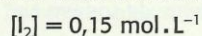


1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction correspondant.

2. Calculer sa valeur :

a. dans l'état initial du système ;

b. dans l'état du système en cours d'évolution tel que :



#### 4. Déterminer un quotient de réaction

Le métal fer réagit avec les ions cuivre (II) pour donner du cuivre métallique et des ions fer (II).

On introduit une masse  $m = 0,89 \text{ g}$  de limaille de fer dans un volume  $V = 500,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration  $C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et on agit.

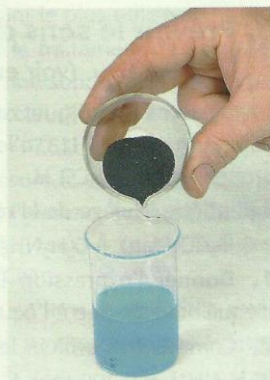
1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

2. En déduire l'expression du quotient de réaction correspondant.

3. Déterminer sa valeur :

a. dans l'état initial du système considéré ;

b. lorsque l'avancement de la réaction vaut  $10 \text{ mmol}$ .



#### 5. Exprimer un quotient de réaction

Soit un système obtenu en mélangeant :

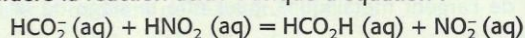
–  $V_1 = 15,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ions formiate  $\text{HCO}_2^-$  de concentration :  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

–  $V_2 = 15,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  de concentration :  $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

–  $V_3 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$  de concentration :  $C_3 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

–  $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  de concentration :  $C_4 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On considère la réaction acido-basique d'équation :



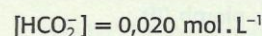
1. Déterminer les concentrations initiales des espèces dans le mélange avant toute évolution.

2. Donner l'expression du quotient de réaction.

3. Calculer sa valeur :

a. dans l'état initial du système ;

b. dans l'état du système en cours d'évolution pour lequel :



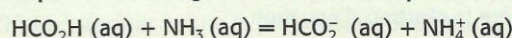
#### Prévoir le sens d'évolution d'un système

(§ 2 du cours)

#### 6. Déterminer le sens d'une transformation

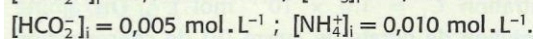
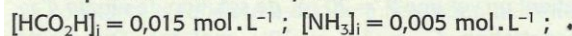
Soit un système contenant de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ , de l'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$  et des ions formiate  $\text{HCO}_2^-$ .

Ce système peut être le siège de la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à l'équation vaut  $K = 3,5 \times 10^{-6}$ .

La composition initiale du système est :



1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction.

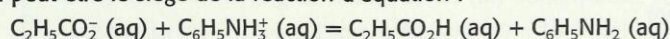
2. Calculer sa valeur dans l'état initial du système.

3. En déduire dans quel sens a lieu la transformation.

#### 7. Prévoir le sens d'une réaction acido-basique

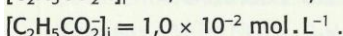
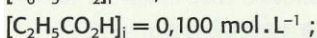
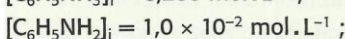
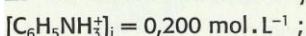
Un système chimique est constitué d'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , d'ions anilinium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ , d'ions propanoate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$  et d'acide propanoïque  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ .

Il peut être le siège de la réaction d'équation :

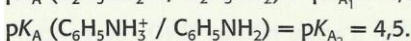
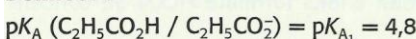


1. Donner l'expression littérale puis la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction donnée ci-dessus.

2. Comment va évoluer le système de composition :

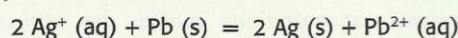


Données :



#### 8. Prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction

Un système contenant des ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$  et argent  $\text{Ag}^+$ , du plomb et de l'argent métalliques, peut être le siège de la réaction d'équation :



1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction correspondant.

2. La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $3 \times 10^{31}$ .

Un système  $S$  est obtenu en introduisant dans de l'eau distillée de façon à obtenir  $V = 100,0 \text{ mL}$  de solution :

–  $n_1 = 1,2 \text{ mmol}$  d'ions plomb (II) ;

–  $n_2 = 2,0 \text{ mmol}$  de plomb métallique ;

–  $n_3 = 1,0 \text{ mmol}$  d'ions argent ;

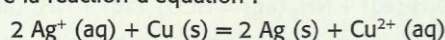
–  $n_4 = 0,10 \text{ mmol}$  d'argent métallique.

Dans quel sens va évoluer  $S$  ?

### Utilisation des acquis

#### 9. À l'état de traces

On considère la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée vaut  $K = 2,2 \times 10^{15}$ .

Un bécher contient un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de solution de nitrate d'argent de concentration  $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On ajoute  $V_2 = 20 \text{ mL}$  de solution de nitrate de cuivre (II) de concentration  $C_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{NO}_3^-$ .



1. Calculer les concentrations initiales  $[Ag^+]_i$  et  $[Cu^{2+}]_i$ .

2. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent.

a. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction associé à la réaction.

b. Calculer sa valeur à l'état initial.

c. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

d. Quelle observation expérimentale devrait confirmer l'hypothèse ?

e. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre,  $[Cu^{2+}]_{eq} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

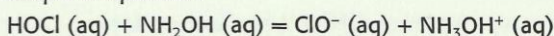
Montrer que les ions  $Ag^+$  sont à l'état de traces en calculant leur concentration. **SOS**

f. Conclure sur le caractère de la transformation.

D'après bac, Polynésie, 2003

## 10. Utilisation de l'avancement

Un système chimique contient de l'acide hypochloreux HOCl et de l'hydroxylamine  $NH_2OH$ . Il contient aussi des ions hypochlorite  $ClO^-$  et hydroxylammonium  $NH_3OH^+$  et peut être le siège de la réaction acido-basique d'équation :



1. Donner l'expression littérale puis la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

2. Comment va évoluer le système dont la composition initiale est donnée ci-dessous :

$$[HOCl]_i = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} ; [ClO^-]_i = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1} ;$$

$$[NH_2OH]_i = 0,0050 \text{ mol} \cdot L^{-1} ; [NH_3OH^+]_i = 0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

3. a. Répondre à la même question, pour un volume total  $V = 100 \text{ mL}$ , avec la composition initiale suivante :

$$[HOCl]_i = 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1} ; [ClO^-]_i = 0,0050 \text{ mol} \cdot L^{-1} ;$$

$$[NH_2OH]_i = 0,050 \text{ mol} \cdot L^{-1} ; [NH_3OH^+]_i = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

b. Établir un tableau d'avancement.

c. En déduire l'expression du quotient de réaction en fonction de l'avancement  $x$ .

d. Calculer  $x_{eq}$ .

Données :

$$pK_A(HOCl / ClO^-) = pK_A = 7,5 ;$$

$$pK_A(NH_3OH^+ / NH_2OH) = pK'_A = 6,1.$$

## 11. Calcul du pH à l'équilibre\*

On introduit dans un erlenmeyer :

–  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  d'acide propanoïque  $C_2H_5CO_2H(aq)$  de concentration :  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;

–  $V_2 = 25,0 \text{ mL}$  de propanoate de sodium  $Na^+(aq) + C_2H_5CO_2^-(aq)$  de concentration :  $C_2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;

–  $V_3 = 30,0 \text{ mL}$  de solution de chlorure d'hydroxylammonium  $NH_3OH^+(aq) + Cl^-(aq)$ , de concentration :  $C_3 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;

–  $V_4 = 20,0 \text{ mL}$  d'hydroxylamine  $NH_2OH(aq)$  de concentration :

$$C_4 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

1. Quelle est la nature de la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant que l'acide propanoïque est un réactif.

2. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3. Déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial de ce système. Comment évolue-t-il ? **SOS**

4. Calculer  $x_{eq}$ . **SOS**

5. Que vaut alors le pH de la solution ? **SOS**

Données :  $pK_A(C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-) = pK_{A_1} = 4,8 ;$

$$pK_A(NH_3OH^+ / NH_2OH) = pK_{A_2} = 6,1.$$

## 12. Calcul de l'avancement à l'équilibre

On introduit de la grenaille de plomb et d'étain dans une solution obtenue en mélangeant :

–  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de plomb (II),

$Pb^{2+}(aq) + 2 NO_3^-(aq)$ , de concentration  $C_1 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;

–  $V_2 = 80,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'étain (II),

$Sn^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$ , de concentration  $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

1. De quelle nature est la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant le métal étain comme réactif.

2. La constante d'équilibre associée à cette équation vaut  $K' = 2,18$ . Comment va évoluer le système considéré ?

3. Déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre. **SOS**

## 13. Réaction d'oxydoréduction

Soit un système obtenu en mélangeant :

–  $V_1 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (III),

$2 Fe^{3+}(aq) + 3 SO_4^{2-}(aq)$ , de concentration  $C_1 = 10,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ,

–  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de fer (II),

$Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ , de concentration  $C_2 = 10,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ,

–  $V_3 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de diiode,  $I_2(aq)$ , de concentration  $C_3 = 2,00 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ,

–  $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium,

$K^+(aq) + I^-(aq)$ , de concentration  $C_4 = 200 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ .

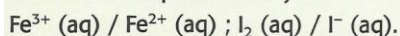
1. Quelle est la nature de la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant  $I_2(aq)$  comme un produit.

2. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant.

3. Déterminer la valeur du quotient de réaction  $Q_{ri}$  dans l'état initial. **SOS**

4. La constante d'équilibre correspondante vaut  $K = 1,2 \times 10^5$ . Comment va évoluer le système considéré ?

Données : couples mis en jeu :



## 14. Régulation du pH de l'eau d'une piscine\*

L'acide chlorhydrique et l'hypochlorite de sodium sont utilisés dans les piscines (en milieu beaucoup plus acide que l'eau de la piscine, les ions hypochlorite et chlorure réagissent et donnent un dégagement de dichlore, gaz toxique).

L'acide chlorhydrique régule l'acidité ou le pH, tandis que l'hypochlorite de sodium désinfecte. Tous deux constituent des garanties pour notre santé. Non seulement l'eau de la piscine est désinfectée mais, en plus, l'hygiène et la propreté des conduites et des filtres sont maintenues sur l'ensemble de son parcours.

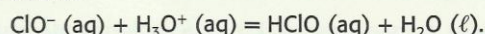
L'hypochlorite de sodium est le désinfectant le plus utilisé.

La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines. En permanence analysé grâce à une sonde, puis corrigé par une pompe (par injection de produit correcteur), le pH est maintenu automatiquement à son niveau idéal (7,2 – 7,6).

1. Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur  $pH = 8,5$ . Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humour aqueuse de l'œil humain, est responsable de l'irritation des yeux. À ce pH, indiquer l'espèce prédominante du couple  $HClO / ClO^-$ .

2. Calculer le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux lors de ce contrôle (on ne cherchera pas à déterminer ces deux concentrations).

3. Pour rétablir la valeur du pH au niveau « idéal », la pompe injecte 0,10 mol d'acide chlorhydrique dans l'eau de la piscine, sans variation notable du volume  $V$  de l'eau contenue dans la piscine. L'équation de la réaction s'écrit :



Exprimer sa constante d'équilibre  $K$  en fonction de  $K_A$ . La calculer.

4. L'état initial du système est défini ainsi :

– le volume de l'eau de la piscine est  $V = 1,0 \times 10^5 \text{ L}$  ;

– on introduit 0,10 mol d'ions  $H_3O^+$  par ajout d'acide chlorhydrique ;

– le rapport  $[ClO^-]_i / [HClO]_i$  est égal à celui calculé.

a. Calculer la concentration molaire effective initiale en ions  $H_3O^+$  notée  $[H_3O^+]_i$ .

b. Calculer le quotient de réaction initial  $Q_{ri}$ .

c. En appliquant le critère d'évolution spontanée, donner le sens d'évolution de la réaction.

d. À partir de l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  et du rapport  $[ClO^-]_i / [HClO]_i$  calculé, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

Données : couple acide/base :

acide hypochloreux  $HClO$  / ion hypochlorite  $ClO^-$  :  $pK_A = 7,5$ .

D'après bac, France métropolitaine, septembre 2005