

EXERCICES. CRITÈRE D'ÉVOLUTION ET PRÉVISION DE L'ÉTAT FINAL

Exercice 1. Dissolution d'un composé ionique

À 25°C, on introduit 5,0 g de sulfate de baryum $BaSO_{4(s)}$ dans 2,0 L d'eau.

Données :

- constante d'équilibre à 25°C de la réaction $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ est $K = 10^{-9.9}$
- $M(BaSO_{4(s)}) = 233,4 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Calculer le quotient de réaction initial. Le sulfate de baryum se dissout-il dans l'eau ?
2. À l'état final, $[Ba^{2+}]_f = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final.
La transformation est-elle totale ?

Exercice 2. Identification de l'ion cobalt (II)

L'hydroxyde de cobalt $Co(HO)_{2(s)}$ est un composé ionique utilisé dans la fabrication des batteries Lithium-ion. Un bécher contient un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de cobalt ($Co^{2+} + 2Cl^{-}$) de concentration $c_1 = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. On y introduit un volume $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium ($Na^{+} + HO^{-}$) de concentration $c_2 = 40,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Données :

- constante d'équilibre à 25°C de la réaction $Co_{(aq)}^{2+} + 2HO_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons Co(HO)_{2(s)}$ est $K = 4,0 \times 10^{15}$
1. Calculer les concentrations molaires initiales des ions cobalt et hydroxyde dans le mélange.
 2. Calculer le quotient de réaction initial.
 3. Déterminer le sens d'évolution spontané du système et préciser si cette transformation peut servir de test d'identification de l'ion cobalt.

Exercice 3. Solution aqueuse d'acide éthanöique

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanöique $CH_3COOH_{(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté $c_A = 4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ est de 3,6 à 25°C.

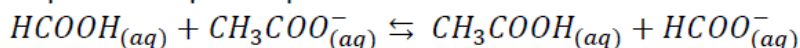
1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide éthanöique et l'eau.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau.
La transformation est-elle totale ?
3. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces dans l'état final.
4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanöique avec l'eau à 25°C.
5. Prévoir le pH à 25°C d'une solution aqueuse d'acide éthanöique de concentration molaire en soluté apporté $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice 4. Un équilibre acide-base

On introduit dans un bécher le même volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de quatre solutions de même concentration $c = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$:

- solution d'acide éthanöique CH_3COOH
- solution d'acide méthanoïque $HCOOH$
- solution d'ions éthanöate CH_3COO^{-}
- solution d'ions méthanoate $HCOO^{-}$

La réaction acido-basique qui a lieu a pour équation :



et pour constante d'équilibre à la température de l'expérience : $K = 10$

1. Calculer la concentration c_0 de chaque espèce chimique dans le mélange initialement.
2. Calculer le quotient de réaction initial.
3. Dans quel sens (direct ou opposé) l'évolution du système se fait-elle spontanément ?
4. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement volumique à l'équilibre (état final).
5. Calculer le taux d'avancement final. La transformation est-elle très déplacée dans le sens direct ?

CORRECTION

Exercice 1. Dissolution d'un composé ionique

À 25°C, on introduit 5,0 g de sulfate de baryum $BaSO_{4(s)}$ dans 2,0 L d'eau.

$$V_0 = 2,0 \text{ L}$$

Données :

- constante d'équilibre à 25°C de la réaction $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ est $K = 10^{-9,9}$
- $M(BaSO_{4(s)}) = 233,4 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Calculer le quotient de réaction initial. Le sulfate de baryum se dissout-il dans l'eau ?
2. À l'état final, $[Ba^{2+}]_f = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final.
La transformation est-elle totale ?

	$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$		
E.I	n_0	0	0
	<i>en mol</i>		
E.F	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

1.
$$Q_r = \frac{[Ba^{2+}]^1 \times [SO_4^{2-}]^1}{(c^0)^2} \quad Q_{r,i} = \frac{0 \times 0}{1^2} = 0$$

$Q_{r,i} = 0$

 $\xrightarrow[\text{sens direct}]{\text{}} Q_r$

 $K = 10^{-9,9}$
→ dissolution du soluté !

2.
$$[Ba^{2+}]_f = \frac{n_f(Ba^{2+})}{V_0} = \frac{x_f}{V_0} \quad \xrightarrow{\text{mol}} \quad x_f = [Ba^{2+}]_f \times V_0 = 1,1 \times 10^{-5} \times 2,0 = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

si transformation totale : $BaSO_{4(s)}$ limitant $\rightarrow n_0 - x_{max} = 0 \quad \xrightarrow{\text{mol}} \quad x_{max} = n_0 = \frac{m_0}{M(BaSO_{4(s)})} = \frac{5,0}{233,4} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$

taux d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2,2 \times 10^{-5}}{2,1 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-3} = 0,1 \% \ll 100 \% \quad \text{le sulfate de baryum ne dissout pratiquement pas dans l'eau !}$

Remarque : calculer x_f grâce à la constante d'équilibre K :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[Ba^{2+}]_f^1 \times [SO_4^{2-}]_f^1}{(c^0)^2} = \frac{\left(\frac{x_f}{V_0}\right)^2}{(c^0)^2} = \frac{x_f^2}{V_0^2 \times (c^0)^2} \quad \rightarrow x_f^2 = K \times V_0^2 \times (c^0)^2$$

$$\rightarrow x_f = \sqrt{K} \times V_0 \times c^0 = \sqrt{10^{-9,9}} \times 2,0 \times 1 = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Exercice. Identification de l'ion cobalt (II)

L'hydroxyde de cobalt $Co(HO)_{2(s)}$ est un composé ionique utilisé dans la fabrication des batteries Lithium-ion. Un bécher contient un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de cobalt ($Co^{2+} + 2Cl^-$) de concentration $c_1 = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. On y introduit un volume $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $c_2 = 40,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Données :

➤ constante d'équilibre à 25°C de la réaction $Co_{(aq)}^{2+} + 2HO_{(aq)}^- \rightleftharpoons Co(HO)_{2(s)}$ est $K = 4,0 \times 10^{15}$

1. Calculer les concentrations molaires initiales des ions cobalt et hydroxyde dans le mélange.
2. Calculer le quotient de réaction initial.
3. Déterminer le sens d'évolution spontané du système et préciser si cette transformation peut servir de test d'identification de l'ion cobalt.

1.

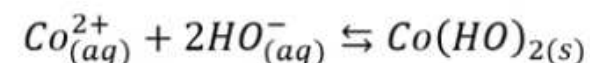
$(Co^{2+} + 2Cl^-)$
 $c_1 = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$
 $[Co^{2+}]_1 = 1 \times c_1$

facteur dilution : $F_1 = \frac{75 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 1,5$
 $[Co^{2+}]_i = \frac{[Co^{2+}]_1}{1,5} = 13 \text{ mmol.L}^{-1}$

$(Na^+ + HO^-)$
 $c_2 = 40 \text{ mmol.L}^{-1}$
 $[HO^-]_2 = 1 \times c_2$

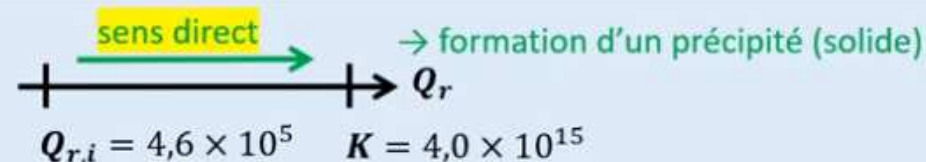
$F_2 = \frac{75 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 3$
 $[HO^-]_i = \frac{[HO^-]_2}{3} = 13 \text{ mmol.L}^{-1}$

2.



$$Q_{ri} = \frac{(c^0)^3}{[Co^{2+}]_i^1 \times [HO^-]_i^2} = \frac{1^3}{(13 \times 10^{-3})^3} = 4,6 \times 10^5$$

3.



test des ions Co^{2+} :

mise en évidence par la formation d'un précipité lors de l'ajout de $(Na^+ + HO^-)$



Exercice. Solution aqueuse d'acide éthanóïque

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque $CH_3COOH_{(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté $c_A = 4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ est de 3,6 à 25°C.

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque et l'eau.
- Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau.
La transformation est-elle totale ?
- Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces dans l'état final.
- En déduire la constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau à 25°C.
- Prévoir le pH à 25°C d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration molaire en soluté apporté $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

1.  possible si les concentrations sont celles dans le mélange
→ avancement **volumique** x en mol.L^{-1} !

En raisonnant sur 1L :

$\left. \begin{array}{l} H_3O^+ / H_2O \\ CH_3COOH / CH_3COO^- \end{array} \right\}$	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$			
	E.I	c_A excès	0	0
2.	E.F	$c_A - x_f$ excès	x_f	x_f

$$x_f = [H_3O^+]_f = c^0 \times 10^{-pH} = 1 \times 10^{-3,6} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$$

si transformation totale : CH_3COOH limitant $\rightarrow c_A - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = c_A = 4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$

taux d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,25}{4,5} \times 100 = 5,6 \% \ll 100 \%$: la transformation n'est pas totale

5,6 % seulement de l'acide a réagi avec l'eau !

3.

$$[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f = 0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$[CH_3COOH]_f = c_A - x_f = 4,5 - 0,25 = 4,3 \text{ mmol.L}^{-1}$$

4.

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]_f^1 \times [CH_3COO^-]_f^1}{(c^0) \times [CH_3COOH]_f^1}$$

$$K = \frac{(0,25 \times 10^{-3})^2}{1 \times 4,3 \times 10^{-3}} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Exercice. Solution aqueuse d'acide éthanóïque

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque $CH_3COOH_{(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté $c_A = 4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ est de 3,6 à 25°C .

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque et l'eau.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau.
La transformation est-elle totale ?
3. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces dans l'état final.
4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau à 25°C .
5. Prévoir le pH à 25°C d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration molaire en soluté apporté $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$			
E.I	c_{A2}	excès	0	0
E.F	$c_{A2} - x_f$	excès	x_f	x_f

$$K = \frac{[H_3O^+]_f^1 \times [CH_3COO^-]_f^1}{(c^0) \times [CH_3COOH]_f^1} \quad K(25^\circ\text{C}) = 1,5 \times 10^{-5}$$

5.

$$K = \frac{x_f^2}{c^0 \times (c_{A2} - x_f)}$$

$$x_f^2 = K c^0 (c_{A2} - x_f)$$

$$x_f^2 + K c^0 x_f - K c^0 c_{A2} = 0$$

→ résoudre : $a x_f^2 + b x_f + c = 0$

$$\begin{aligned} a &= 1 & b &= K c^0 & c &= -K c^0 c_{A2} \\ & & &= 1,5 \times 10^{-5} & &= -1,5 \times 10^{-5} \times 6,5 \times 10^{-3} \\ & & & & &= -9,8 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = 3,9 \times 10^{-7}$$

$$x_f = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} \rightarrow \begin{aligned} x_{f1} &= \frac{-1,5 \times 10^{-5} + \sqrt{3,9 \times 10^{-7}}}{2 \times 1} = 3,0 \times 10^{-4} \\ x_{f2} &= \frac{-1,5 \times 10^{-5} - \sqrt{3,9 \times 10^{-7}}}{2 \times 1} = -3,2 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

pas de sens physique !

$$x_f = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = [H_3O^+]_f$$

$$\rightarrow pH = -\log\left(\frac{3,0 \times 10^{-4}}{1}\right) = 3,5$$