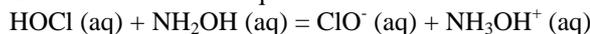


## Correction exercices critère d'évolution spontanée

### Exercice 10 P214 :

On donne la réaction équilibrée suivante :



$$1.- \text{ On a : } K = \frac{[\text{ClO}^-]_f \cdot [\text{NH}_3\text{OH}^+]_f}{[\text{HOCl}]_f \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]_f}$$

Il s'agit d'une réaction d'échange de proton de l'acide du couple : HOCl / ClO<sup>-</sup> vers la base du couple NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> / NH<sub>2</sub>OH.

En multipliant la constante par  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}$ , on retrouve les expressions de K<sub>a</sub> et K'<sub>a</sub> :

$$K = \frac{K_a}{K'_a} = \frac{10^{-7,5}}{10^{-6,1}} = 10^{-1,4} \approx 4,0 \cdot 10^{-2}$$

2.- On calcule le quotient de réaction à l'état initial du système :

$$Q_{r,i} = 100 > K \text{ donc le système évolue dans le sens inverse.}$$

3.- Dans ce cas :

$$Q_{r,i} = 0,010 < K \text{ donc le système évolue dans le sens direct.}$$

	HOCl (aq)	+	NH <sub>2</sub> OH (aq)	=	ClO <sup>-</sup> (aq)	+	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> (aq)
E.I.	1,0.10 <sup>-2</sup>		5,0.10 <sup>-3</sup>		5,0.10 <sup>-4</sup>		1,0.10 <sup>-3</sup>
E. int.	1,0.10 <sup>-2</sup> - x		5,0.10 <sup>-3</sup> - x		5,0.10 <sup>-4</sup> + x		1,0.10 <sup>-3</sup> + x
E.F.	1,0.10 <sup>-2</sup> - x <sub>f</sub>		5,0.10 <sup>-3</sup> - x <sub>f</sub>		5,0.10 <sup>-4</sup> + x <sub>f</sub>		1,0.10 <sup>-3</sup> + x <sub>f</sub>

$$\text{ On a : } Q_r = \frac{(5,0 \cdot 10^{-4} + x) \cdot (1,0 \cdot 10^{-3} + x)}{(1,0 \cdot 10^{-2} - x) \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} - x)}$$

$$\text{ A l'équilibre, on obtient : } K = \frac{(5,0 \cdot 10^{-4} + x_f) \cdot (1,0 \cdot 10^{-3} + x_f)}{(1,0 \cdot 10^{-2} - x_f) \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} - x_f)} = 4,0 \cdot 10^{-2}$$

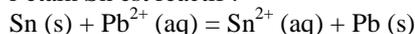
On obtient une équation du second degré en x<sub>f</sub> : 0,96 x<sub>f</sub><sup>2</sup> + 2,1.10<sup>-3</sup> x<sub>f</sub> - 15.10<sup>-7</sup> = 0

Seule la solution positive est chimiquement acceptable : x<sub>f</sub> = 5,7.10<sup>-4</sup> mol

### Exercice 12 P214 :

1.- On a les deux couples oxydant / réducteurs : Pb<sup>2+</sup> / Pb et Sn<sup>2+</sup> / Sn.

Il peut se produire un échange d'électrons entre ces deux couples : de Pb vers Sn<sup>2+</sup> ou de Sn vers Pb<sup>2+</sup>. L'énoncé précise que l'étain Sn est réactif :



$$2.- \text{ On a : } Q_{r,i} = [\text{Sn}^{2+}]_i / [\text{Pb}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} / 4,0 \cdot 10^{-3} = 0,25$$

On a donc Q<sub>r,i</sub> < K : évolution dans le sens direct.

3.- En construisant le tableau d'avancement, on constate que : K' = (8,0.10<sup>-5</sup> + x<sub>f</sub>) / (8,0.10<sup>-5</sup> - x<sub>f</sub>) = 2,18

On trouve finalement : x<sub>f</sub> = 3,0.10<sup>-5</sup> mol

### Exercice 14 P215 :

1.- D'après le pK<sub>a</sub> du couple, à pH = 8,5, nous sommes dans le domaine de prédominance de la base ClO<sup>-</sup> (aq).

$$2.- \text{ On a la relation : } \text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{ClO}^-]_f / [\text{HClO}]_f$$

$$\text{ Soit : } [\text{ClO}^-]_f / [\text{HClO}]_f = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} = 10$$

$$3.- \text{ On a } K = [\text{HClO}]_f / ([\text{ClO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f) = 1 / K_a = 10^{7,5} = 3,2 \cdot 10^7$$

4.-

a) On a ajouté n = 0,10 mol d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) dans la piscine de volume V = 1,0.10<sup>5</sup> L

$$\text{ On a donc : } [\text{H}_3\text{O}^+]_i = n / V = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ b) } Q_{r,i} = [\text{HClO}]_i / ([\text{ClO}^-]_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_i) = (\text{HClO})_i / [\text{ClO}^-]_i * (1 / [\text{H}_3\text{O}^+]_i) = (1/10) * (1/1,0 \cdot 10^{-6}) = 1,0 \cdot 10^5$$

c) Q<sub>r,i</sub> < K donc : évolution dans le sens direct.

d) Q<sub>r</sub> augmente donc [HClO] augmente et [ClO<sup>-</sup>] diminue. Comme K<sub>a</sub> reste constant : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] augmente : le pH diminue.

### Exercice 15 P216 :

$$1.- \text{ On a : } K = [\text{Pb}^{2+}]_f \cdot [\text{I}^-]_f^2$$

2.-

a) Une solution contenant un soluté insoluble est dite saturée en soluté : la solution est donc saturée en iodure de plomb.

b) A t = 0, la seule espèce présente est PbI<sub>2</sub> (s) qui n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction.

On a donc : Q<sub>r,i</sub> = 0.

c) Comme Q<sub>r,i</sub> < K, le système a évolué dans le sens direct mais avec un avancement faible car K est tout de même très faible (10<sup>9</sup>). A l'équilibre, il y a donc formation d'ions Pb<sup>2+</sup> (aq) et I<sup>-</sup> (aq) et consommation de PbI<sub>2</sub> (s).

d) D'après l'équation de la réaction, on a n<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> = n<sub>I<sup>-</sup></sub> / 2 soit [Pb<sup>2+</sup>]<sub>f</sub> = [I<sup>-</sup>]<sub>f</sub> / 2

D'où : K = 4[Pb<sup>2+</sup>]<sub>f</sub><sup>3</sup> et [Pb<sup>2+</sup>]<sub>f</sub> = (K / 4)<sup>1/3</sup> ; A.N. : [Pb<sup>2+</sup>]<sub>f</sub> = 1,16.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>

3.-

a) En prélevant de la solution saturée en  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{I}^{-}(\text{aq})$  et en rajoutant encore  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{I}^{-}(\text{aq})$ , il apparaît  $\text{PbI}_2(\text{s})$ .

b) Il s'agit cette fois-ci de la réaction inverse de précipitation :  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) = \text{PbI}_2(\text{s})$

4.- L'observation serait identique au cas 3.- car les ions  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  ajoutés à l'équilibre ont tendance à être consommés d'après la loi de Le Châtelier.

### Exercice 17 P216 :

1.-

a)  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^{-}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

b) On a :  $K = K_{a,1} / K_{a,2} = 10^{-4,8} / 10^{-6,4} = 10^{1,6}$

2.-

a)  $Q_{r,i} = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \cdot [\text{HCO}_3^{-}]_i} = 0$

b)  $Q_{r,i} < K$  donc évolution dans le sens direct.

3.-

a)

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq})$	+	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$
E.I.	$C_1 \cdot V_1$		$C_2 \cdot V_2$		0		0
E. int	$C_1 \cdot V_1 - x$		$C_2 \cdot V_2 - x$		x		x
E.F.	$C_1 \cdot V_1 - x_f$		$C_2 \cdot V_2 - x_f$		$x_f$		$x_f$

On a :

$$K = \frac{x_f^2}{(C_1 \cdot V_1 - x_f) \cdot (C_2 \cdot V_2 - x_f)} = 10^{1,6}$$

Après résolution de l'équation du second degré, on trouve :  $x_f = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  (la solution  $x_f = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  n'est pas possible chimiquement car  $> C_2 \cdot V_2$ ).

b) On a :  $\tau_f = x_f / x_{\text{max}} = 1,42 \cdot 10^{-3} / 1,5 \cdot 10^{-3} = 94 \%$  réaction quasi-totale.

c)

$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f = x_f / (V_1 + V_2) = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = (C_1 \cdot V_1 - x_f) / (V_1 + V_2) = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[\text{HCO}_3^{-}]_f = (C_2 \cdot V_2 - x_f) / (V_1 + V_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[\text{Na}^{+}]_f = C_2 \cdot V_2 / (V_1 + V_2) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

4.-

a) Comme  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f > \text{solubilité}$ , le gaz se dégage. On observe donc un dégagement gazeux.

b) Comme  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$  diminue,  $Q_r$  diminue et devient  $< K$ , le système réagit en formant l'espèce chimique disparaissant (loi de Le Châtelier) : évolution dans le sens direct.