

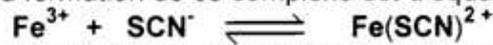
Ex. n°1 : (Principale 2001 Maths-Sciences)

On prépare à 25°C une solution (S) en ajoutant à un litre d'une solution de chlorure de Fer III ($\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$) de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, quelques cristaux de thiocyanate de potassium KSCN correspondant à 0.0909 mol. de SCN^- .

L'ajout est supposé fait sans changement de volume.

Un complexe rouge sang de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ apparait et sa concentration $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ est égale à $9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équilibre correspondant à la formation de ce complexe est d'équation :



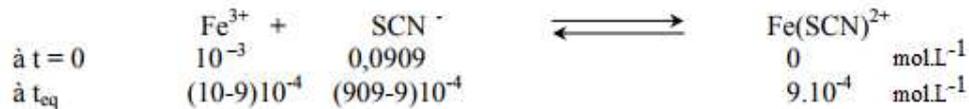
- 1) Montrer que la valeur de la constante relative à cet équilibre est $K = 100$.
- 2) On se propose de provoquer une augmentation de l'intensité de la couleur rouge sang observée dans le mélange (S).
Pour ce faire, doit on augmenter ou diminuer, sans changement de volume, la quantité de Fe^{3+} ?
- 3) Au mélange (S) on ajoute un litre d'une solution contenant $5.10^{-5} \text{ mol. de Fe}^{3+}$.
Déterminer la nouvelle concentration de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ lorsque l'équilibre est atteint.



Corrigé

- 1) L'ajout des cristaux de thiocyanate de potassium à la solution de chlorure de fer III donne lieu à l'échelle macroscopique à la réaction : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

et conduit à un état d'équilibre traduit par



$$y_f = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f = 9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'après ce qui précède } K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_f \cdot [\text{SCN}^-]_f} = \frac{9.10^{-4}}{10^{-4} \times 900 \times 10^{-4}} = 100$$

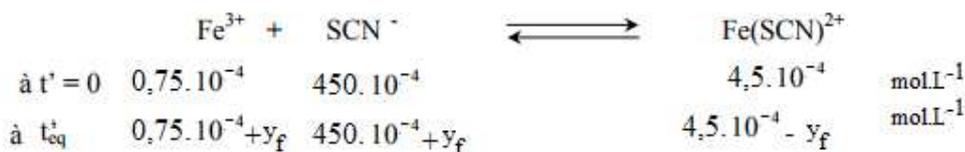
- 2) Provoquer une augmentation de l'intensité de la couleur rouge sang revient à faire de sorte à ce que la concentration du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ augmente. Pour ce faire il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct à volume constant, et ce, d'après la loi d'action de masse, en diminuant la valeur de la fonction des concentrations à l'équilibre à température constante

en augmentant la concentration de Fe^{3+} . Puisque l'addition se fait sans changement de volume, augmenter la concentration de Fe^{3+} revient à augmenter la quantité de Fe^{3+} .

- 3) $V_S = 2\text{L}$

$$\text{et } \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} = \frac{\frac{9.10^{-4}}{2}}{\frac{10^{-4} + 0,5.10^{-4}}{2} \cdot \frac{900.10^{-4}}{2}} = 133,3 > K = 100 ;$$

D'après la loi d'action de masse le système évolue spontanément dans le sens de la réaction inverse.



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_f \cdot [\text{SCN}^-]_f} = \frac{4,5.10^{-4} - y_f}{(0,75.10^{-4} + y_f)(450.10^{-4} + y_f)} = 100$$

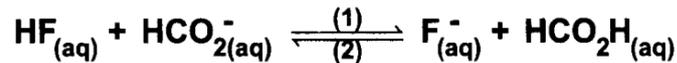
$$\text{Soit : } y_f = 2,08.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f = 4,5.10^{-4} - y_f = 4,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ex. n°2 : (Principale 2012 Sciences)

A 25°C , on mélange dans un bécher, un volume $V_1 = 60 \text{ mL}$ d'une solution de fluorure d'hydrogène HF de concentration $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de méthanoate de sodium HCO_2Na de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le système aboutit à l'équilibre chimique symbolisé par :



- 1.a) Déterminer la concentration initiale du mélange en HF et en HCO_2^{-} .
- b) Donner l'expression de la fonction des concentrations π relative à la réaction (1).
- c) En déduire le sens d'évolution du système, à partir de l'état initial.
- 2.a) Déterminer l'avancement volumique maximal y_m de la réaction (1) et préciser en le justifiant, le réactif limitant.
- b) Déterminer la constante d'équilibre K sachant que l'avancement volumique de la réaction (1) à l'équilibre est $y_f = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Le système considéré est à l'état d'équilibre ; on ajoute au mélange un volume $V'_1 = 2 \text{ mL}$ de la solution de fluorure d'hydrogène HF .
 - a) Préciser en le justifiant, le sens d'évolution du système.
 - b) Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre.



Corrigé

1. a- $[HF]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,2,60}{100} = 12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[HCO_2^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,2,40}{100} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

b- $\pi = \frac{[F^-][HCO_2H]}{[HF][HCO_2^-]}$

c- A t=0, $\pi = 0$ est encore inférieure à la constante à l'équilibre K, d'où le système évolue dans le sens 1.

Commentaire: Pour une valeur de π comprise entre 0 et K, la réaction directe est possible spontanément

2. a- pour déterminer le réactif limitant, on dresse le tableau d'avancement volumique du système étudié. Il est conseillé d'écrire sous l'équation de la réaction la composition du système à l'état initial et à un instant quelconque.

Equation de la réaction	$HF + HCOO^- \rightleftharpoons F^- + HCOOH$				
Etat du système	Avancement	Concentration (mol.L ⁻¹)			
initial	0	$12 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	0	0
final	y_f	$12 \cdot 10^{-2} - y_f$	$8 \cdot 10^{-2} - y_f$	y_f	y_f

On a à la fois les deux conditions suivantes: $12 \cdot 10^{-2} - y \geq 0$ et $8 \cdot 10^{-2} - y \geq 0 \Rightarrow y \leq 8 \cdot 10^{-2}$
d'où : $y_{max} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'où le réactif limitant ne peut être que HCO_2^-

b- La constante d'équilibre

$K = \frac{[F^-]_{eq} [HCO_2H]_{eq}}{[HF]_{eq} [HCO_2^-]_{eq}} = \frac{y_f^2}{(12 \cdot 10^{-2} - y_f)(8 \cdot 10^{-2} - y_f)} = 4,1.$

3. a- $\Pi = \frac{n(F^-) \cdot n(HCO_2H)}{(n(HF) + n(HF)_{aj}) \cdot n(HCO_2^-)} < K$

d'où le système évolue dans le sens 1

b- $[HF]_i = \frac{(12 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-2}) \times 100 \cdot 10^{-3} + 0,2 \times 2 \cdot 10^{-3}}{(100 + 2) \cdot 10^{-3}} = 5,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[HCOO^-]_i = \frac{(8 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-2}) \times 100 \cdot 10^{-3}}{(100 + 2) \cdot 10^{-3}} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[F^-]_i = [HCOOH]_i = \frac{6,3 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3}}{(100 + 2) \cdot 10^{-3}} = 6,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

	$HF_{(aq)} + HCOO^-_{2(aq)} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} F^-_{(aq)} + HCO_2H_{(aq)}$			
A t=0	$5,98 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$
A t _{équilibre}	$5,98 \cdot 10^{-2} - y_{eq}$	$1,67 \cdot 10^{-2} - y_{eq}$	$6,17 \cdot 10^{-2} + y_{eq}$	$6,17 \cdot 10^{-2} + y_{eq}$

Sachant que $K = \frac{[F^-]_{aq} [HCO_2H]_{aq}}{[HF]_{aq} [HCO_2^-]_{aq}} = \frac{(6,17 \cdot 10^{-2} + y_{eq})^2}{(5,98 \cdot 10^{-2} - y_{eq})(1,67 \cdot 10^{-2} - y_{eq})} \approx 4,1.$

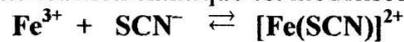
⇒ la composition du mélange est :

$[HF]_f = 5,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HCO_2^-]_f = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[F^-]_f = 6,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HCO_2H]_f = 6,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Ex. n°3 : (Contrôle 2017 Maths)

A 25°C, les ions ferriques Fe^{3+} réagissent avec les ions thiocyanates SCN^- pour donner les ions thiocyanatofer(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Cette réaction chimique est modélisée par l'équation :



A une température constante et à l'instant de date $t = 0$ pris comme origine des temps, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentration molaire $C_1 = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de thiocyanate de potassium KSCN de concentration molaire $C_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient alors un système S de volume total V qu'on supposera égal à $V_1 + V_2$.

Par une méthode appropriée, on détermine la quantité d'ions complexes $n_{\text{FeSCN}^{2+}}$ dans le système S à l'équilibre chimique, on obtient $(n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{\text{éq}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

1) a- Vérifier que les quantités de matière en ions Fe^{3+} et SCN^- dans le système S à l'instant $t = 0$ ont la même valeur n_0 que l'on calculera.

b- Montrer que la constante d'équilibre K relative à l'équation de cette réaction est: $K = \frac{V \cdot \tau_f}{n_0 (1 - \tau_f)^2}$, où

τ_f représente son taux d'avancement final. Calculer la valeur de K.

2) On répartit équitablement le système S obtenu à l'équilibre dans deux fioles jaugées (F_1) et (F_2) dont la contenance de chacune est de 100 mL.

a- Dans la fiole (F_1), on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on obtient un système S_1 .

a₁- Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système S_1 avant d'atteindre l'équilibre chimique.

a₂- Déterminer la composition molaire de S_1 en ions Fe^{3+} , SCN^- et $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ à l'équilibre chimique.

b- Dans la fiole (F_2), on ajoute une faible quantité de nitrate de fer(III), sans variation sensible de volume du mélange réactionnel, on obtient alors un système S_2 .

Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système S_2 avant d'atteindre l'équilibre chimique.

Corrigé

1) a- $n(\text{Fe}^{3+})_0 = C_1 V_1 = 0,3.20.10^{-3} = 6.10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{SCN}^-)_0 = C_2 V_2 = 0,15.40.10^{-3} = 6.10^{-3} \text{ mol}$
 d'où $n(\text{Fe}^{3+})_0 = n(\text{SCN}^-)_0 = 6.10^{-3} \text{ mol} = n_0$

1) b-
$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{SCN}^-]_{\text{eq}}} = \frac{\frac{(n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{\text{eq}}}{V}}{\frac{(n_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{eq}}}{V} \cdot \frac{(n_{\text{SCN}^-})_{\text{eq}}}{V}} = \frac{V \cdot x_{\text{eq}}}{(n_0 - x_{\text{eq}})(n_0 - x_{\text{eq}})}$$
 d'où

$$K = \frac{V \cdot \frac{x_{\text{eq}}}{n_0}}{n_0(1 - \frac{x_{\text{eq}}}{n_0})(1 - \frac{x_{\text{eq}}}{n_0})} = \frac{V \cdot \tau_f}{n_0(1 - \tau_f)(1 - \tau_f)}$$
 donc $K = \frac{V \cdot \tau_f}{n_0(1 - \tau_f)^2}$

$\tau_f = 0,73$; $n_0 = 6.10^{-3} \text{ mol}$ et $V = V_1 + V_2 = 60 \text{ mL} = 6.10^{-2} \text{ L}$ d'où $K \approx 100$

2) a1- pour la fiole F_1 : $K = \frac{V_{F_1} \cdot (n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{eq}} (n_{\text{SCN}^-})_{\text{eq}}}$

A l'instant de l'ajout de l'eau $\pi = \frac{V'_{F_1} \cdot (n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{eq}} (n_{\text{SCN}^-})_{\text{eq}}}$

or $V'_{F_1} = 100 \text{ mL} > V_{F_1} = 30 \text{ mL}$

par suite $\pi > K$ ainsi le système S_1 évolue dans le sens qui fait diminuer π ce qui correspond au sens inverse (décomposition de FeSCN^{2+}).

2) a2- $n(\text{Fe}^{3+})_i = n(\text{SCN}^-)_i = (6.10^{-3} - 4,4.10^{-3})/2 = 8.10^{-4} \text{ mol}$.

	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$			
à $t = 0$	8.10^{-4}	8.10^{-4}	22.10^{-4}	mol
à t_{eq}	$8.10^{-4} + x'_{\text{eq}}$	$8.10^{-4} + x'_{\text{eq}}$	$22.10^{-4} - x'_{\text{eq}}$	mol

$K = \frac{V_{F_1} \cdot (22.10^{-4} - x'_{\text{eq}})}{(8.10^{-4} + x'_{\text{eq}})^2}$; $100x'_{\text{eq}}^2 + 0,265x'_{\text{eq}} - 1,58.10^{-4} = 0$

La solution acceptable : $x'_{\text{eq}} = 5.10^{-4} \text{ mol}$

$(n_{\text{FeSCN}^{2+}})_{(S_1)_{\text{eq}}} = 1,7.10^{-3} \text{ mol}$; $(n_{\text{Fe}^{3+}})_{(S_1)_{\text{eq}}} = 1,1.10^{-3} \text{ mol} = (n_{\text{SCN}^-})_{(S_1)_{\text{eq}}}$

2) b- L'ajout, à volume constant, d'une petite quantité de nitrate de fer (III) provoque une augmentation de la concentration molaire de Fe^{3+} par suite la fonction des concentrations Π augmente, d'après la loi d'action de masse ce qui correspond au déplacement de l'équilibre dans le sens direct (formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$).

Ex. n°4 : (Principale 2021 Maths)

En solution aqueuse, les ions ferrique Fe^{3+} réagissent avec les ions thiocyanate SCN^- pour former le complexe thiocyanatofer(III) de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. L'équation chimique de la réaction modélisant cette transformation s'écrit : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Tous les constituants figurant dans cette équation sont à l'état aqueux.

À un instant $t_0 = 0$ et à une température convenable θ , on ajoute un volume $V_1 = 10,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_1 de concentration molaire $C_1 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions ferrique à un même volume V_1 d'une solution aqueuse S_2 de même concentration molaire C_1 en ions thiocyanate. On obtient alors un système chimique S de volume $V = 2V_1$. Une analyse chimique appropriée montre qu'à partir d'un instant t_1 , la concentration du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dans ce mélange prend une valeur constante égale à $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1)
 - a- Justifier que le système S est en état d'équilibre chimique pour tout instant t supérieur ou égal à t_1 .
 - b- Déterminer la constante d'équilibre K associée à la formation du complexe.
- 2) À un instant t_2 supérieur à t_1 , on ajoute au système chimique précédent, une quantité égale à $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'ions Fe^{3+} provenant de la dissolution dans le mélange d'un sel convenablement choisi, sans changement appréciable de volume et de température.
 - a- Déterminer à l'instant t_2 , la valeur de la fonction des concentrations Π associée à la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
 - b- Déduire en le justifiant, le sens d'évolution du système chimique.
- 3) Dans la pratique, l'ion thiocyanate est utilisé comme un indicateur de tabagisme. Ainsi, pour savoir si un individu est fumeur ou non, on détermine la concentration en ions thiocyanate dans sa salive. La concentration habituelle en ions thiocyanate pour un non-fumeur est inférieure à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et elle est généralement supérieure à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ chez le fumeur. Un prélèvement de salive de volume $V_s = 0,25 \text{ mL}$ d'un individu, est introduit dans une fiole jaugée de contenance $V = 20,00 \text{ mL}$, qu'on remplit jusqu'au trait de jauge par la solution S_1 . On considèrera que tous les ions thiocyanate du prélèvement se transforment en ions thiocyanatofer(III). L'analyse appropriée montre que la concentration en ions thiocyanatofer(III) dans la fiole est égale à $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a- Déterminer la concentration en ions thiocyanate dans la salive prélevée.
 - b- En déduire si l'individu en question est fumeur ou non-fumeur.

Corrigé

1) a- Pour $t \geq t_1$, le système est en état d'équilibre chimique car sa composition n'évolue plus.

$$b- K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,9 \cdot 10^{-3}} \approx 138.$$

$$2)a- \Pi_{t_2} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{t_2} = [\text{Fe}^{3+}]_{t_1} + \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{2V_1} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Pi_{t_2} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 3,9 \cdot 10^{-3}} \approx 120.$$

b- $\pi < K$ par suite le système évolue spontanément dans le sens qui fait augmenter π ce qui correspond au sens de la réaction de formation du complexe.

3)a- Tous les ions SCN^- de la salive se sont transformés en ions $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

$$n(\text{SCN}^-)_{\text{salive}} = n([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})_{\text{fiolle}} \text{ d'où}$$

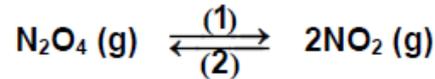
$$[\text{SCN}^-]_{\text{salive}} = \frac{V_{\text{fiolle}}}{V_{\text{salive}}} [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{fiolle}} = \frac{20 \text{ mL}}{0,25 \text{ mL}} 4,5 \cdot 10^{-5}$$

$$= 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

b- $[\text{SCN}^-]_{\text{salive}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; l'individu est un fumeur.

Ex. n°5 : (Contrôle 2020 Sciences)

À une température θ_1 et sous une pression P adéquates, on introduit à l'instant $t = 0$, dans une enceinte fermée à paroi rigide préalablement vide, n_0 mol du gaz tétraoxyde de diazote (N_2O_4). La décomposition de ce gaz conduit à l'équilibre chimique (E_1) modélisé par l'équation chimique suivante :



Avec :

 N_2O_4 : gaz incolore NO_2 : gaz jaune-brun

- 1) Lorsque l'équilibre chimique (E_1) est atteint, le nombre total de moles de gaz dans l'enceinte est $n_T = 0,91$ mol.
 - a- Dresser le tableau descriptif en avancement x , relatif à la réaction de décomposition de N_2O_4 .
 - b- Le taux d'avancement final de la réaction (1) est $\tau_{f1} = 0,3$. Déterminer la valeur de n_0 ainsi que celle de l'avancement final x_{f1} de la réaction (1).

- 2) On reprend le mélange gazeux à l'état d'équilibre chimique (E_1). On élève la température à une valeur θ_2 tout en conservant la pression constante. Un nouvel état d'équilibre chimique (E_3) s'établit, tel que 50 % de N_2O_4 introduit dans l'enceinte à $t = 0$ se sont dissociés.
 - a- Comparer en le justifiant, le taux d'avancement final τ_{f3} de la réaction de décomposition de N_2O_4 à τ_{f1} . En déduire si la couleur jaune-brune du mélange gazeux obtenu en (E_3) est plus intense ou plus claire que celle du mélange obtenu en (E_1).
 - b- Déterminer la composition du mélange réactionnel lorsque l'état d'équilibre chimique (E_3) est atteint.



Corrigé

1) a-

		Equation de la réaction	
		$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2\text{NO}_2(\text{g})$	
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)	
initial	0	n_0	0
intermédiaire	x	$n_0 - x$	$2x$
final	x_{f1}	$n_0 - x_{f1}$	$2x_{f1}$

$$\text{b- } n_T = n_0 + x_{f1}; \quad \tau_{f1} = \frac{x_{f1}}{x_{\max}} = \frac{x_{f1}}{n_0} \Rightarrow x_{f1} = n_0 \cdot \tau_{f1} \Rightarrow$$

$$n_0 = \frac{n_T}{1 + \tau_{f1}} = 0,7 \text{ mol et } x_{f1} = 0,21 \text{ mol}$$

2)

$$\text{a- } \tau_{f3} = \frac{x_{f3}}{x_{\max}} = \frac{x_{f3}}{n_0}; \quad x_{f3} = \frac{n_0}{2} \Rightarrow \tau_{f3} = 0,5; \quad \tau_{f3} > \tau_{f1} \Rightarrow \text{le nombre de moles de NO}_2$$

augmente à volume constant \Rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction (1) \Rightarrow la couleur du mélange est plus intense

$$\text{b- } x_{f3} = n_0 \cdot \tau_{f3} = 0,35 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,35 \text{ mol}$$

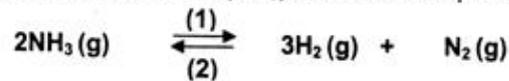
$$n(\text{NO}_2) = 0,7 \text{ mol}$$



Ex. n°6 :

Partie A : (Principale 2011 Maths)

La réaction de dissociation de l'ammoniac (NH_3) est modélisée par l'équation :

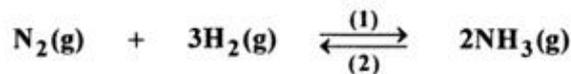


A l'instant $t = 0$, on introduit, dans une enceinte de volume V constant, $n_0 = 2.10^{-2}$ mol d'ammoniac.

- 1) A une température θ_1 , il s'établit un équilibre chimique E_1 caractérisé par un taux d'avancement final $\tau_{f1} = 0,6$.
 - a- Déterminer l'avancement final x_{f1} de la réaction de dissociation de l'ammoniac.
 - b- Dédire la composition du mélange à cet équilibre.
- 2) Le système précédent, à l'état d'équilibre E_1 , est amené à une température $\theta_2 < \theta_1$.
Un deuxième état d'équilibre chimique E_2 est établi tel que le nombre de mole total de gaz est $n_2 = 2,8.10^{-2}$ mol.
 - a- Préciser le sens (sens (1) ou sens (2)) suivant lequel a évolué le système en passant de E_1 à E_2 . Justifier la réponse.
 - b- Déterminer le taux d'avancement final τ_{f2} lorsque l'état d'équilibre E_2 s'établit.
- 3) Pour la synthèse de l'ammoniac, dégager les avantages et les inconvénients de manipuler :
 - a- à basse température ;
 - b- à haute température.

Partie B : (Principale 2018 Maths)

La synthèse de l'ammoniac NH_3 gazeux est modélisée par l'équation chimique suivante :



A une température θ_1 et sous une pression P maintenue constante, on réalise une expérience en mélangeant n mol de diazote N_2 et n mol de dihydrogène H_2 . A l'équilibre il se forme $0,2$ mol d'ammoniac NH_3 .

- 1) Dresser le tableau descriptif d'avancement noté x , relatif à la réaction de synthèse de l'ammoniac.
- 2) A la température θ_1 , la quantité de matière totale de gaz à l'équilibre est $n_{T1} = 2,2$ mol.

On note x_{f1} l'avancement final de la réaction à cette température.

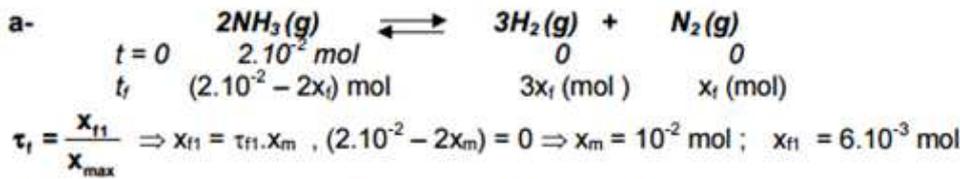
- a- Montrer que $x_{f1} = n - \frac{n_{T1}}{2}$.
- b- Déterminer la valeur de n .
- 3) a- Montrer que le dihydrogène H_2 est le réactif limitant.
b- Déterminer, à la température θ_1 , le taux d'avancement final τ_{f1} de la réaction.
- 4) On refait l'expérience à la température $\theta_2 < \theta_1$ en maintenant la même pression P et les mêmes quantités de matières initiales : $n(\text{H}_2) = n(\text{N}_2) = n$ mol. Un nouvel état d'équilibre chimique, caractérisé par un taux d'avancement final τ_{f2} , est établi. La nouvelle quantité de matière totale de gaz, notée n_{T2} , est inférieure à n_{T1} .

Comparer τ_{f2} à τ_{f1} et déduire, si la nouvelle quantité de matière d'ammoniac NH_3 est supérieure ou inférieure à celle formée à la température θ_1 .



Corrigé

Partie A :

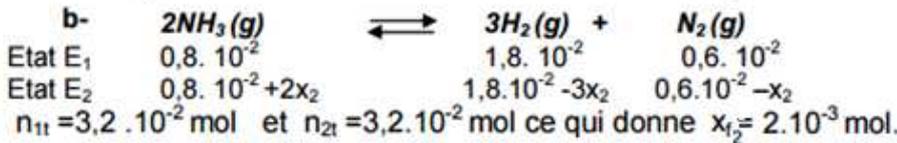


b- A l'équilibre E₁, on a : $n(NH_3) = (2 \cdot 10^{-3} - 2x_f) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n(N_2) = x_f = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n(H_2) = 3x_f = 18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 le nombre total de mole est $n_{total} = (n_0 - 2x_f) + 3x_f + x_f = n_0 + 2x_f$

2-a- A l'équilibre E₁, on a : $n_{1t} = 2 \cdot 10^{-2} + 2x_{f1} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

A l'équilibre E₂, on a : $n_{2t} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} < n_{1t}$

→ le système a évolué dans le sens de la réaction de synthèse de l'ammoniac NH₃.



Ainsi on a $\tau_{f2} = \frac{x_{f2} - x_{f1}}{x_m} = 4 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 0,4$

3- Manipuler à haute température a pour :

- ✓ Avantage : La valeur de la vitesse de la réaction de synthèse de l'ammoniac augmente.
- ✓ Inconvénient : L'avancement final de la réaction diminue.

Partie B :

1)

Équation chimique		N ₂ (g)	+ 3H ₂ (g)	⇌	2NH ₃ (g)
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	n	n		0
intermédiaire	x	n - x	n - 3x		2x
final	x _f	n - x _f	n - 3x _f		2x _f

2) a- $n_{T1} = 2n - 2x_{f1}$ d'où $x_{f1} = n - \frac{n_{T1}}{2}$.

b- $n = x_{f1} + \frac{n_{T1}}{2}$; $x_{f1} = 0,1 \text{ mol}$ et $n_{T1} = 2,2 \text{ mol}$. Alors $n = 1,2 \text{ mol}$.

3) a- Le mélange initial étant équimolaire, les rapports de stœchiométrie : $\frac{n_{N_2}}{1} > \frac{n_{H_2}}{3}$.

Donc le dihydrogène H₂ est le réactif limitant.

b- $\tau_{f1} = \frac{x_{f1}}{x_m}$; $x_{f1} = 0,1 \text{ mol}$ et $x_m = \frac{n}{3} = 0,4 \text{ mol}$. Alors $\tau_{f1} = \frac{0,1}{0,4} = 0,25$.

4) $n_{T2} < n_{T1}$; $2n - 2x_{f2} < 2n - 2x_{f1}$ donc $x_{f2} > x_{f1}$; x_m étant constante par conséquent :
 $\tau_{f2} > \tau_{f1}$, d'où la quantité de matière de NH₃ formée à θ₂ est supérieure à celle formée à θ₁.

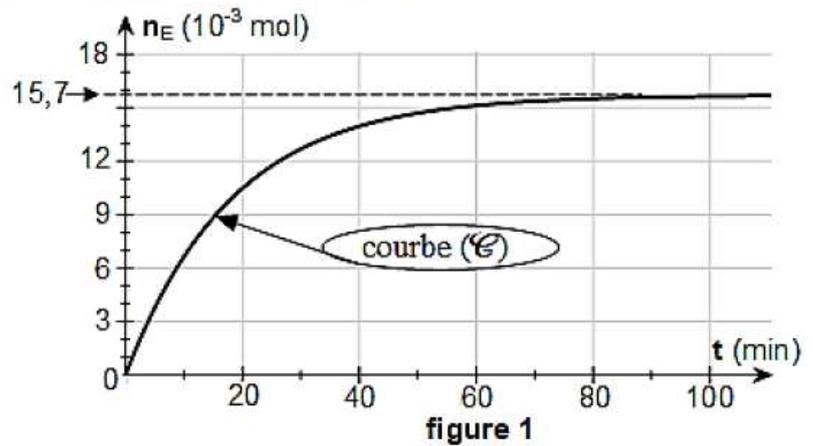


Ex. n°7 : (Principale 2021 Technique)

Afin d'étudier la réaction d'estérification, on réalise un mélange formé de n_1 mol d'acide éthanoïque CH_3COOH et de n_2 mol d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en phase liquide et à une température constante, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pris comme catalyseur. L'équation qui symbolise cette réaction chimique est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

L'étude expérimentale de cette réaction a permis de tracer la courbe (C) de la figure 1 traduisant l'évolution de la quantité de matière d'ester n_E formée au cours du temps.

- 1) Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction d'estérification.
- 2) Déterminer graphiquement l'avancement final x_f .
- 3) Lorsque l'équilibre chimique est atteint, on dose la quantité d'acide éthanoïque restant par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne le volume de la solution nécessaire au titrage de l'acide éthanoïque seul à l'équivalence $V_{BE} = 14,3 \text{ mL}$.



- Justifier que la quantité initiale d'acide éthanoïque est $n_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- 4) Le taux d'avancement final de la réaction d'estérification est $\tau_f = 0,785$.
 - a- Préciser la propriété caractéristique de la réaction étudiée qui est confirmée par la valeur de τ_f .
 - b- Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} .
 - c- Justifier que : $x_{\text{max}} = n_2$.
 - d- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification.
 - 5) a- Montrer que, si le mélange initial était équimolaire, le taux d'avancement final τ'_f s'écrit :

$$\tau'_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \text{ . Calculer sa valeur.}$$

- b- Comparer τ_f et τ'_f . En déduire l'intérêt pratique du choix d'un mélange initial non équimolaire.

Corrigé

1)	Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
	Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
	initial	0	n_1	n_2	0	0
	intermédiaire	X	$n_1 - X$	$n_2 - X$	X	X
	final	X_f	$n_1 - X_f$	$n_2 - X_f$	X_f	X_f
2)	$x_f = 15,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$					
3)	A l'équivalence : $n_1 - x_f = C_B \cdot V_{BE}$ d'où $n_1 = C_B \cdot V_{BE} + x_f$ A.N : $n_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$					
4)	a-	La réaction d'estérification est limitée.				
	b-	$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$ d'où $x_{\max} = \frac{x_f}{\tau_f}$ A.N : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$				
	c-	$x_{\max} < n_1$ alors $x_{\max} = n_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$				
	d-	$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} [\text{alcool}]_{\text{éq}}} = \frac{(n_E)_{\text{éq}} (n_e)_{\text{éq}}}{(n_{ac})_{\text{éq}} (n_{al})_{\text{éq}}} = \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)}$ A.N : $K = 4$				
5)	a-	$K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \frac{(\tau'_f x_{\max})^2}{(x_{\max} - \tau'_f x_{\max})^2}$ $\tau'_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ A.N : $\tau'_f = 0,667$				
	b-	$\tau_f > \tau'_f$ L'intérêt pratique du choix d'un mélange initial non équimolaire est de favoriser la formation de l'ester.				

Ex. n°8 : (Bac Blanc1)

On prépare un volume $V = 400 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse obtenue en dissolvant dans l'eau $m_1 = 0,124 \text{ g}$ de méthylamine CH_3NH_2 et $m_2 = 0,321 \text{ g}$ de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

1/ Ecrire l'équation de la réaction entre les molécules basiques de méthylamine et les ions ammonium acides NH_4^+ . Préciser les deux couples acide-base mis en jeu.

2/ a) Calculer, en mol, les quantités initiales de réactifs.

b) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.

3/ Sachant que l'avancement final x_f de la réaction vaut $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, déduire le taux d'avancement de cette réaction et dire si la réaction est totale ou limitée.

4/ Calculer, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les concentrations molaires volumiques des entités chimiques en solution à l'état final.

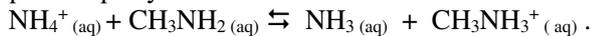
5/ Définir et calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation chimique qui symbolise la réaction étudiée.

Données : Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C=12 ; H=1 ; N=14 ; Cl=35,5.



Corrigé

1/ L'équation qui symbolise la réaction entre les molécules de méthylamine et les ions ammonium s'écrit :



* Les ions chlorure Cl^- , amenés par le chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) sont passifs et les ions ammonium NH_4^+ , acides, donnent un ion H^+ et se transforment en molécules d'ammoniac NH_3 ($\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$) : Le premier couple acide base est donc : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

* Les molécules CH_3NH_2 , basiques, captent un ion H^+ et se transforment en ions méthylammonium CH_3NH_3^+ ($\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) : Le deuxième couple acide base est donc : $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$

Remarque : En plus des 4 entités chimiques figurant dans l'équation, la solution aqueuse contient également des ions hydroxydes OH^- et des ions hydronium H_3O^+ (Ces deux derniers sont en quantité négligeable devant celles des autres constituants du système).

2/ a) Calculons, en moles, les quantités initiales de réactifs :

$$n_{\text{initial}}(\text{CH}_3\text{NH}_2) = \frac{m_1}{M_{(\text{CH}_3\text{NH}_2)}} = \frac{0,124}{31} = 4.10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{initial}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m_2}{M_{(\text{NH}_4\text{Cl})}} = \frac{0,321}{53,5} = 6.10^{-3} \text{ mol}$$

Le chlorure d'ammonium est un solide ionique qui, dans l'eau, libère 6.10^{-3} mol d'ions NH_4^+ et autant d'ions Cl^- .

b) Tableau descriptif d'évolution du système.

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-NH}_3^+ + \text{NH}_3$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
initial	0	4.10^{-3}	6.10^{-3}	0	0
intermédiaire	x	$4.10^{-3} - x$	$6.10^{-3} - x$	x	x
final	x_f	$4.10^{-3} - x_f$	$6.10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

x vérifie la double inégalité : $4.10^{-3} - x \geq 0$ et $6.10^{-3} - x \geq 0$; soit : $x \leq 4.10^{-3} \text{ mol}$.

3/ Si la réaction était totale l'avancement atteindrait sa valeur maximale :

$$x_{\text{max}} = 4,0.10^{-3} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final de la réaction est donc :

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{3,8.10^{-3}}{4.10^{-3}} = 0,95 = 95\% . \text{ La réaction est relativement limitée.}$$

4/ Calculons, en mol.L^{-1} , les concentrations molaires des entités chimiques en solution à l'état final.

$$[\text{Cl}^-]_f = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V} = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V} = \frac{6.10^{-3}}{0,4} = 1,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+]_f = \frac{6.10^{-3} - x_f}{V} = \frac{6.10^{-3} - 3,8.10^{-3}}{0,4} = 5,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{3,8.10^{-3}}{0,4} = 9,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2]_f = \frac{4.10^{-3} - x_f}{0,4} = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{3,8.10^{-3}}{0,4} = 9,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

5/ Calculons la constante d'équilibre K associée à l'équation chimique qui symbolise la réaction étudiée.

A l'équation chimique : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$ est associée la constante d'équilibre :

$$K = \left(\frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{NH}_2]} \right)_{\text{éq.dyn.}} \quad \text{A.N : } K = \frac{(9,5.10^{-3})(9,5.10^{-3})}{(5,5.10^{-3})(5.10^{-4})} \approx 33$$

Ex. n°9 : (Bac Blanc2)

On prépare un volume $V = 200$ mL d'une solution (S) d'acide benzoïque C_6H_5COOH , de concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

La mesure de son pH donne 3,1.

1/ a) Ecrire l'équation de la réaction associée à la mise en solution aqueuse de l'acide benzoïque.

b) Calculer l'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale.

c) Calculer l'avancement final réellement observé.

d) Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

2/ A partir de la solution (S), on prépare $V' = 250$ mL d'une solution (S') d'acide benzoïque de concentration molaire $C' = 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Le pH prend la valeur 3,6.

a) Décrire le protocole expérimental à suivre pour préparer la solution (S').

b) Calculer le nouveau taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau. Commenter le résultat par rapport à celui obtenu avec la solution (S).

3/ a) Comment évoluerait le pH si on ajoutait très peu d'acide benzoïque solide C_6H_5COOH à la solution (S') ?

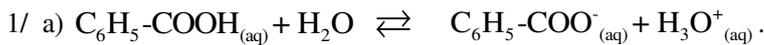
Ce résultat est-il prévisible ?

b) Comment évoluerait le pH si on ajoutait très peu de benzoate de sodium solide à la solution S' ?

Dans les deux cas on considèrera que le volume reste égal à 250 mL.



Corrigé



b) Calculons l'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale. Dans l'état initial, les quantités de réactifs sont : $n_1(CH_3-COOH) = C \times V = 10^{-2} \times 0,2 = 2.10^{-3} \text{ mol}$;

$$n_2(H_2O) = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \text{ avec } m_{eau} = 200 \text{ g (masse de 0,2 L d'eau)}$$

et $M_{eau} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ (masse molaire de l'eau) ; d'où : $n_2(H_2O) = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ mol}$; l'eau est donc en large excès.

Equation chimique		$C_6H_5-COOH + H_2O \rightarrow C_6H_5-COO^- + H_3O^+$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière (mol)			
initial	0	2.10^{-3}	excès	0	0
intermédiaire	x	$2.10^{-3} - x$	excès	x	x

* Dans l'état intermédiaire, il apparaît x mol d'ions benzoate $C_6H_5COO^-$ et x mol d'ions hydronium H_3O^+ .

Il reste alors $(2.10^{-3} - x)$ mol de molécules d'acide benzoïque C_6H_5COOH et de l'eau toujours en excès.

* Si la réaction était totale, le réactif limitant disparaîtrait totalement et l'avancement maximal de la réaction serait : $x_{max} = 2.10^{-3} \text{ mol}$.

c) (0,75pt) Calculons l'avancement final réellement observé. Le pH de la solution est égal à 3,1.

La relation $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ donne alors $[H_3O^+] = 7,94.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La quantité finale d'ions hydronium est donc : $n_{final}(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V = 7,94 \times 10^{-4} \times 0,2 \approx 1,6.10^{-4} \text{ mol} = x_{final}$.

Equation chimique		$C_6H_5-COOH + H_2O \rightarrow C_6H_5-COO^- + H_3O^+$			
Etat du système	Avan.	Quantité de matière (mol)			
initial	0	2.10^{-3}	Excès	0	0
intermédiaire	x	$2.10^{-3} - x$	Excès	x	x
final	x_f	$2.10^{-3} - x_f = 1,84.10^{-3}$	Excès	$x_f = 1,6.10^{-4}$	$x_f = 1,6.10^{-4}$

d) Le taux d'avancement final de la réaction est : $\tau_f = \frac{x_{final}}{x_{max}} = \frac{1,6.10^{-4}}{2.10^{-3}} = 8.10^{-2}$; soit 8%.

2/ a) $n' = C'.V' = 10^{-3} \times 0,25 = 2,5.10^{-4} \text{ mol}$ d'acide benzoïque. Cette quantité doit être amenée par un volume V_0 prélevé de la solution (S). On a donc : $n' = n_{prélevé \text{ de (S)}}$; d'où : $C'.V' = C.V_0$; soit $V_0 = V' \frac{C'}{C} = 250. \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 25 \text{ mL}$.

Préparation : Avec une pipette jaugée de 25 mL, on prélève 25 mL de la solution (S), que l'on place dans une fiole jaugée de capacité $V' = 250 \text{ mL}$ contenant au préalable une certaine quantité d'eau distillée (remplie au moitié environ). On complète avec de l'eau distillée, tout en agitant, jusqu'au trait de jauge. On agite de nouveau pour homogénéiser la solution (S').

b) Calculons le nouveau taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau dans la solution (S').

Si la réaction était totale, la solution (S') contiendrait $2,5.10^{-4} \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ et $2,5.10^{-4} \text{ mol}$ d'ions benzoate $C_6H_5COO^-$. L'avancement maximal serait : $x'_{max} = 2,5.10^{-4} \text{ mol}$.

En fait, le pH mesuré permet de calculer $[H_3O^+] = 10^{-3,6} = 2,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution (S') contient réellement $n' = [H_3O^+] . V' = 2,5.10^{-4} \times 0,25 = 6,25.10^{-5} \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ et autant d'ions benzoate $C_6H_5COO^-$. L'avancement final est : $x'_{final} = 6,25.10^{-5} \text{ mol}$.

Le nouveau taux d'avancement final τ' de la réaction entre l'acide et l'eau dans la solution (S') est donc :

$$\tau'_f = \frac{x'_{final}}{x'_{max}} = \frac{6,25.10^{-5}}{2,5.10^{-4}} = 0,25 \text{ soit } 25\%. \text{ Il n'était que de } 8\% \text{ dans la solution (S) dix fois plus concentrée.}$$

Conclusion : Le taux d'avancement final τ_f de la réaction entre l'acide et l'eau dans la solution s'améliore si la concentration C diminue (suite à une dilution par exemple).

3/ a) Evolution du pH si on ajoute très peu d'acide benzoïque solide C_6H_5COOH à la solution (S').

Le solide se dissout, à volume constant, dans la solution. À température constante, le nombre de chocs entre les molécules $C_6H_5COOH_{(aq)}$ et les molécules d'eau H_2O augmente. Le système évolue donc dans le sens direct (de gauche à droite) de l'équation de la réaction : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.

Dans le nouvel équilibre, il y a davantage d'ions $C_6H_5COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$ que précédemment. Comme le volume n'a pas changé, la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ augmente, la solution devient plus acide et le pH diminue.

Ce qui vient d'être dit est prévisible car il rejoint la loi d'action de masse : lorsqu'on ajoute de C_6H_5COOH à volume constant, Π diminue et devient inférieur à K et par suite le système évolue spontanément dans le sens de la réaction directe.

b) Evolution du pH si on ajoute très peu de benzoate de sodium solide à la solution (S'). Le solide se dissout, à volume constant, dans la solution et libère des ions sodium Na^+ (inactifs) et benzoate $C_6H_5COO^-$ (actifs). À température constante, le nombre de chocs entre les ions $C_6H_5COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$ augmente. Le système évolue donc dans le sens inverse (de droite à gauche) de l'équation chimique : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.

Dans le nouvel équilibre, il y a moins d'ions $H_3O^+_{(aq)}$ que précédemment. Comme le volume n'a pas changé la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ diminue, la solution devient moins acide et le pH augmente.



Ex. n°10 : (Principale 1995 Maths-Sciences)

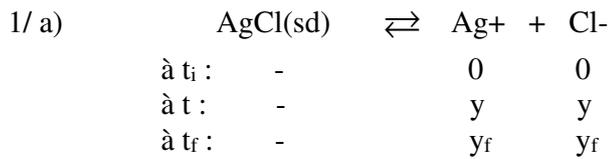
On considère la réaction de solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{sd})$ selon l'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation à la température 25°C est : $K = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

- 1) a - Déterminer l'avancement volumique final de la réaction y_f de la réaction à 25°C .
b - On désire préparer à la température 25°C un litre de solution aqueuse saturée en chlorure d'argent. Déterminer la masse de AgCl à utiliser.
On donne: $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 2) On prélève un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution préparée et on lui ajoute un volume $V_2 = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Y a-t-il une précipitation ? Justifier la réponse.
- 3) A 10 cm^3 de la solution initiale, on ajoute maintenant un volume $V_2 = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue C_2 .
Pour qu'aucune réaction ne se produise dans le milieu, montrer que la concentration C_2 doit être inférieure à une valeur C_0 que l'on calculera.



Corrigé

$$K = \Pi_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_f \cdot [\text{Cl}^-]_f = y_f^2 ;$$

$$D'où : y_f = \sqrt{K} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b) Pour préparer une solution saturée de chlorure d'argent, il faut que AgCl disparait totalement dans l'eau :

$$m(\text{AgCl})_i = n(\text{AgCl})_i M(\text{AgCl}) = n(\text{AgCl})_{\text{disparu}} M(\text{AgCl}) = x_f M(\text{AgCl}) \cdot V_s = y_f \cdot V_s M(\text{AgCl}).$$

$$\text{A.N. : } m(\text{AgCl})_i = 1,33 \cdot 10^{-5} \times 1 \times (108 + 35,5) = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,91 \text{ mg}.$$

$$2/ \Pi_i = [\text{Ag}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i = \frac{y_f V_1}{V_1 + V_2} \times \frac{y_f V_1 + C_1 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{A.N. : } \Pi_i = \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \times 10 \cdot 10^{-3}}{(10+20) \cdot 10^{-3}} \times \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \times 10 \cdot 10^{-3} + 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3}}{(10+20) \cdot 10^{-3}} = 2,97 \cdot 10^{-9}.$$

$\Pi_i > K$: d'après la loi d'action de masse, le système évolue spontanément dans le sens de la réaction inverse : précipitation de AgCl(sd).

3/ Pour qu'aucune réaction ne se produit, il faut avoir : $\Pi_i < K$, car on n'a pas au départ de AgCl(sd) ;

$$\text{donc il faut avoir : } \frac{y_f V_1}{V_1 + V_2} \times \frac{y_f V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} \leq K .$$

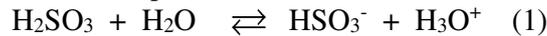
$$D'où : \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \times 10 \cdot 10^{-3}}{(10+20) \cdot 10^{-3}} \times \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \times 10 \cdot 10^{-3} + C_2 \times 20 \cdot 10^{-3}}{(10+20) \cdot 10^{-3}} \leq 1,77 \cdot 10^{-10} ;$$

$$\text{Soit : } C_2 \leq C_0 = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$



Ex. n°11 : (Bac Blanc3)

L'acide sulfureux H_2SO_3 est un diacide faible qui s'ionise dans l'eau selon les deux équations suivantes :



de constante d'équilibre, à 25°C , $K_1 = 1,55 \cdot 10^{-2}$ et $K_2 = 1,23 \cdot 10^{-7}$ respectivement.

- 1/ a) Ces deux réactions sont-elles pratiquement totales ou limitées ?
b) Pourquoi a-t-on précisé la valeur de la température ?
- 2/ a) Que peut-on dire du caractère acido-basique de l'ion HSO_3^- et de l'eau ?
b) Calculer la concentration de l'eau dans une solution aqueuse.
c) La concentration de l'eau figure-t-elle dans l'expression de la loi d'action de masse ?
- 3/ Lorsqu'on part de n_0 moles de H_2SO_3 dans un volume $V_S = 1 \text{ L}$ d'une solution aqueuse, le taux d'avancement final d'ionisation de l'acide sulfureux en ion sulfureux SO_3^{2-} dans l'eau est : $\tau_f = 0,119$ à 25°C .
a) Ecrire l'équation chimique qui symbolise cette ionisation.
b) Calculer la constante d'équilibre K associée à cette équation.
c) Déterminer la valeur de n_0 .
d) Dans quel sens évolue le système précédent, en état d'équilibre dynamique, suite à une dilution ?
- 4/ On ajoute une petite quantité de Na_2SO_3 (sd) dans le système précédent à l'équilibre dynamique ; dire dans quel sens évolue le système en utilisant la loi de modération.

On donne : $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho(\text{eau}) = 0,997 \text{ g.cm}^{-3}$.



Corrigé

1/ a) K_1 et K_2 sont inférieures à 10^4 , donc il s'agit des réactions limitées. En plus K_2 est inférieure à 10^{-4} , donc elle est très limitée.

b) On a précisé la valeur de la température car la valeur de K en dépend.

2/ a) HSO_3^- , comme l'eau, peut jouer le rôle soit d'un acide soit d'une base ; il s'agit d'un ampholyte. On dit qu'ils ont un caractère amphotère.

$$b) [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V_s} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{997}{18} = 55,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) La concentration d'eau ne figure pas dans l'expression qui traduit la loi d'action de masse car elle est constante. L'eau est le solvant ; elle est en large excès.



$$b) K = \Pi_{\text{éq.dyn}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]_f} .$$

$$\text{D'autre part, on a : } K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{H}_2\text{SO}_3]_f} \text{ et } K_2 = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HSO}_3^-]_f} ;$$

$$\text{d'où : } K = K_1 \cdot K_2 = 1,55 \cdot 10^{-2} \times 1,23 \cdot 10^{-7} = 1,91 \cdot 10^{-9}.$$



$$\text{à } t_i : \quad n_o \quad \text{large excès} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{à } t : \quad n_o - x \quad - \quad x \quad 2x$$

$$\text{à } t_f : \quad n_o - x_f \quad - \quad x_f \quad 2x_f$$

$$K = \Pi_{\text{éq.dyn}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]_f} = \frac{\frac{n(\text{SO}_3^{2-})_f}{V_s} \cdot \left(\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_f}{V_s}\right)^2}{\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_3)_f}{V_s}} = \frac{n(\text{SO}_3^{2-})_f \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+)_f^2}{n(\text{H}_2\text{SO}_3)_f \cdot V_s^2} = \frac{x_f \cdot (2x_f)^2}{(n_o - x_f) \cdot V_s^2}$$

$$\text{avec } x_f = \tau_f \cdot x_{\text{max}} = \tau_f \cdot n_o ; \text{ d'où : } K = \frac{n_o \tau_f \cdot (2n_o \tau_f)^2}{(n_o - n_o \tau_f) \cdot V_s^2} = \frac{4n_o^2 \tau_f^3}{(1 - \tau_f) \cdot V_s^2} \text{ et par suite :}$$

$$n_o = \sqrt{\frac{K \cdot (1 - \tau_f)}{4\tau_f^3}} \cdot V_s = \sqrt{\frac{1,91 \cdot 10^{-9} \times (1 - 0,119)}{4 \times 0,119^3}} \times 1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$d) \text{ A l'équilibre dynamique : } \Pi = \frac{n(\text{SO}_3^{2-}) \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{n(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot V_s^2} = K.$$

Lorsqu'on le système, V_s augmente et P diminue et devient inférieure à K .

D'après la loi d'action de masse le système évolue spontanément dans le sens de la réaction directe : ionisation de H_2SO_3 .

4/ / Lorsqu'on ajoute une petite quantité de Na_2SO_3 (sd) dans le système précédent à l'équilibre dynamique, $n(\text{SO}_3^{2-})$ augmente et V_s reste pratiquement le même et par suite Π augmente et devient supérieur à K .

D'après la loi d'action de masse, le système se déplace dans le sens de la réaction inverse.



Ex. n°12 : (Concours réorientation 2015 Monastir)

A fin d'étudier la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer II ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$) de couleur rouge sang à une température θ , on fait réagir des ions fer III (Fe^{3+} : couleur brune) avec des ions thiocyanate (SCN^- : incolore).

La réaction est modélisée par l'équation : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

Les constituants du système chimique sont dans une même phase liquide.

À un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute, à l'instant de date t_1 , un même volume $V_2 = V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions thiocyanate SCN^- à la même concentration $C_2 = C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le suivi expérimental de l'évolution du système montre qu'à partir d'un instant de date t_2 la concentration des ions fer III (Fe^{3+}) prend une valeur $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ qui reste inchangée pour tout $t \geq t_2$

1) a- Donner l'expression de la fonction des concentrations π associée à l'équation chimique considérée.

b- Calculer la valeur de cette fonction des concentrations π à l'instant de date t_1 et indiquer le sens d'évolution spontanée du système.

2) a- Calculer l'avancement maximal x_{max} et l'avancement final x_f de la réaction.

b- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f .

c- Déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation d'apparition de l'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

3) a- En refroidissant le système chimique à l'équilibre, on constate que la couleur rouge sang s'intensifie. Préciser, en justifiant, le caractère énergétique de la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer II.

b- Indiquer, en justifiant, dans quel sens se déplace l'équilibre si on ajoute une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide à la température θ et à volume constant.

4) On ajoute au mélange obtenu quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH). Un précipité rouille d'hydroxyde de fer III apparaît.

Sachant que la coloration rouge sang s'intensifie avec l'augmentation de la concentration des ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, préciser si, après filtration, la couleur rouge sang du filtrat est plus foncée ou bien moins foncée que précédemment. Justifier la réponse.

On suppose que, dans les conditions de cette expérience, les ions OH^- ne réagissent qu'avec les ions Fe^{3+} .

Corrigé

- 1) a- La fonction des concentrations relative à la formation de l'ion thiocyanatofer II est :

$$\pi = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

b-

$$\pi = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \Rightarrow \pi = \frac{\frac{n_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}}}{V_{\text{mélange}}}}{\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{mélange}}} \frac{n_{\text{SCN}^-}}{V_{\text{mélange}}}} \Rightarrow \pi = (V_1 + V_2) \frac{n_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}} n_{\text{SCN}^-}} \Rightarrow \pi = 2V_1 \frac{n_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}} n_{\text{SCN}^-}}$$

Initialement $n_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}} = 0$, d'où la fonction des concentrations $\pi = 0$.Le système évolue spontanément dans le sens de formation de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

2)a-

	x	Fe^{3+}	SCN^-	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
Etat initial	0	n_0	n_0	0
Etat intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x
Etat final	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f

La quantité de matière initialement introduite dans le mélange est.

$$n_{\text{Fe}^{3+}(\text{init})} = n_{\text{SCN}^-(\text{init})} = n_0 \text{ avec } n_0 = C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Or } [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_0 - x_f = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot (V_1 + V_2) = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \Rightarrow x_f = 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-5} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

L'avancement maximal : $n_0 - x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}} = n_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

b-

$$\text{Le taux d'avancement final } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{6,4 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,64$$

c-

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} \quad ; \quad K = \frac{\frac{x_f}{V_1 + V_2}}{\left(\frac{n_0 - x_f}{V_1 + V_2}\right)^2} \quad ; \quad K = (V_1 + V_2) \frac{x_f}{(n_0 - x_f)^2} = \frac{2V_1}{n_0} \frac{\tau_f}{(1 - \tau_f)^2} = 987,65$$

- 3)a En refroidissant le système chimique à l'équilibre, on constate que la couleur rouge sang s'intensifie. On a favorisé la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer II.

Or quand un système fermé est en équilibre dynamique, si on diminue sa température

à concentrations constantes, ce système subit en réponse la réaction exothermique.

b-

*En ajoutant une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide on augmente la quantité de l'ion thiocyanate SCN^- . Comme le volume est maintenu constant cela revient à augmenter la concentration de SCN^- . Suite à cette perturbation, le système répond par la réaction qui tend à diminuer cette concentration, soit la réaction directe.

* L'application de la loi d'action de masse : comme la perturbation a fait augmenter la concentration de SCN^- , cela entraîne une diminution de la fonction des concentrations π . D'autre part la température étant maintenue constante, donc la valeur de K reste constante. En conséquence, π devient inférieur à K et le système évolue dans le sens de la réaction directe qui fait augmenter la valeur de π .

4)

L'ajout des ions hydroxyde fait diminuer la concentration de Fe^{3+} ; l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction inverse. (le système évolue dans le sens de la formation des ions Fe^{3+}). La coloration rouge sang devient moins foncée.

