



Correction des exercices du chapitre 9

Exercice n°8 p189 :

- a. L'ion carbonate de formule $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ est une espèce basique. L'ion hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est une espèce amphotère, elle peut être soit acide soit base (dans ce cas, elle est acide car sa base conjuguée est l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$). L'ion ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ est une espèce acide qui a pour espèce conjuguée la base ammoniac $\text{NH}_3(\text{l})$.
- b. La réaction est forcément celle d'une espèce acide avec une espèce basique :
- $$\text{NH}_3(\text{l}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$$
- c. La constante d'équilibre de cette réaction peut être exprimée par :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3(\text{l})]_{\text{éq}} \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3(\text{l})]_{\text{éq}} \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{K_A(\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}))}{K_A(\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{l}))}$$

$$= \frac{10^{-10.3}}{10^{-9.2}} = 10^{-1.1} = 7.9 * 10^{-2}$$

- d. Il nous suffit de calculer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial et la comparer à la constante d'équilibre :

Pour M_1 : $Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_i \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_i}{[\text{NH}_3(\text{l})]_i \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_i} = \frac{0.5 \times 0.1}{0.7 \times 0.9} = 7.9 * 10^{-2} = K$ Le système est à l'équilibre.

Pour M_2 : $Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_i \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_i}{[\text{NH}_3(\text{l})]_i \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_i} = \frac{0.2 \times 0.2}{10 \times 0.5} = 8 * 10^{-3} < K$ Le système évolue dans le sens direct

de l'équation de la réaction écrite dans la question b).

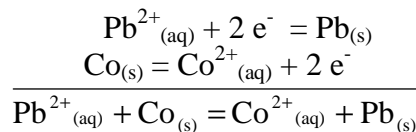
Pour M_3 : $Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_i \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_i}{[\text{NH}_3(\text{l})]_i \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_i} = \frac{0.5 \times 0.5}{0.5 \times 0.5} = 1 > K$ Le système évolue dans le sens inverse de

l'équation de la réaction écrite dans la question b).

Exercice n°21 p191 :

- 1) Réaction d'oxydoréduction :

- a. Equation :



- b. Constante d'équilibre : $K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Co}^{2+}(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_{\text{éq}}}$

- 2) Transformation avec réactifs et produits en présence :

a. On a $Q_{r,i} = \frac{[\text{Co}^{2+}(\text{aq})]_i}{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_i}$ avec $[\text{Co}^{2+}(\text{aq})]_i = \frac{c_1 \times V_1}{V_T} = \frac{2.0 * 10^{-1} \times 0.100}{0.200} = 0.10 \text{ mol / L}$
et $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_i = \frac{c_2 \times V_2}{V_T} = \frac{2.0 * 10^{-1} \times 0.100}{0.200} = 0.10 \text{ mol / L}$

D'où $Q_{r,i} = 1$

- b. Comme $Q_{r,i} < K$ alors le sens d'évolution spontanée est le sens direct de la réaction écrite à la première question.
- c. Pour connaître la composition du système à la fin de la transformation, il faut établir le tableau d'avancement de celle-ci :



Dans un volume de $V_T = 0.200 \text{ L}$ on a $n(\text{Co}^{2+}_{(aq)})_i = n(\text{Pb}^{2+}_{(aq)})_i = 0.020 \text{ mol}$

Pour les solides on a : $n(\text{Co(s)}) = m / M = 6,0 / 59 \approx 0,10 \text{ mol}$ et $n(\text{Pb})_i = m / M = 2,07 / 207 = 0,0100 \text{ mol}$

Equation de la réaction		$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{Co(s)} = \text{Pb(s)} + \text{Co}^{2+}_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement				
Etat initial	0	0,02	0,1	0,01	0,02
En cours de transformation	x	$0,02 - x$	$0,1 - x$	$0,01 + x$	$0,02 + x$
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	$0,02 - x_{\text{éq}}$	$0,1 - x_{\text{éq}}$	$0,01 + x_{\text{éq}}$	$0,02 + x_{\text{éq}}$

Il nous faut connaître $x_{\text{éq}}$ pour cela écrivons l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Co}^{2+}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{0,02 + x_{\text{éq}}}{0,02 - x_{\text{éq}}} \text{ d'où } K \times (0,02 - x_{\text{éq}}) = 0,02 + x_{\text{éq}} \text{ ce qui donne : } x_{\text{éq}} = \frac{0,02 \times (K - 1)}{K + 1}$$

Ceci conduit à une valeur de $x_{\text{éq}} = 0.02$ environ c'est à dire $x_{\text{éq}} \approx x_{\text{max}}$: la transformation est quasiment totale. Donc :

$n(\text{Pb}^{2+})_f \approx 0 \text{ mol}$; $n(\text{Co})_f = 0,1 - 0,02 = 0,08 \text{ mol}$; $n(\text{Pb})_f = 0,01 + 0,02 = 0,03 \text{ mol}$;

$n(\text{Co}^{2+})_f = 0,02 + 0,02 = 0,04 \text{ mol}$.

Mais on sait que les ions plombs n'ont pas totalement disparu, on peut avoir leur concentration :

Pour $V = 0,2 \text{ L}$; $[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} / K = 0,2 / 1.10^5 = 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

3) Caractérisation des ions $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$:

Le précipité de $\text{PbSO}_{4(s)}$ se forme si $[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = K' = 1,6.10^{-7}$.

Donc on peut calculer qu'il faut apporter une quantité de matière correspondante à :

$[\text{SO}_4^{2-}] = K' / [\text{Pb}^{2+}] = 1,6.10^{-7} / 2.10^{-6} = 8.10^{-2}$; $n(\text{SO}_4^{2-})_{\text{versé}} = 8.10^{-2} \times 0,2 = 1,6.10^{-2} \text{ mol}$

Or pour trouver le volume de solution à verser :

$n(\text{SO}_4^{2-})_{\text{versé}} = c' \times V' \Rightarrow V' = n(\text{SO}_4^{2-})_{\text{versé}} / c' = 1,6.10^{-2} / 2,0 = 8.10^{-3} \text{ L} = 8 \text{ mL}$