

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 7



R. RINGUET · 2026 – 2027

Contrôle B Sens d'évolution spontanée

Quotient de réaction, constante d'équilibre, critère d'évolution, composition finale et taux d'avancement

Durée : 1 h · calculatrice autorisée · 4 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Toute réponse est justifiée; une expression littérale est attendue avant chaque application numérique, et les résultats sont donnés avec leur unité et un nombre adapté de chiffres significatifs. Critère d'évolution spontanée : $Q_{r,i} < K$ sens direct, $Q_{r,i} > K$ sens inverse.

Exercice 1 Questions de cours

4 pts ●●●○

- 1.1** Énoncer le critère d'évolution spontanée d'un système chimique et expliquer pourquoi le quotient de réaction tend toujours vers la constante d'équilibre, quelle que soit la composition initiale.
- 1.2** Un système à l'équilibre est le siège de deux réactions inverses. Expliquer pourquoi cela ne se traduit par aucune évolution observable à l'échelle macroscopique, et proposer une expérience simple montrant qu'une transformation est non totale.
- 1.3** Pour chaque affirmation, recopier la seule proposition exacte.
- a) Pour l'équation $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$, le quotient de réaction vaut :
- a) ☐ $\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{[\text{CaF}_2](c^\circ)^2}$ b) ☐ $\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{(c^\circ)^3}$
- c) ☐ $\frac{[\text{Ca}^{2+}] \times 2[\text{F}^{-}]}{(c^\circ)^2}$ d) ☐ $\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{F}^{-}]^2}{(c^\circ)^3}$
- b) On ajoute un peu de solide à un système hétérogène déjà à l'équilibre :
- a) ☐ Q_r augmente b) ☐ Q_r diminue
- c) ☐ Q_r est inchangé d) ☐ K augmente
- c) Un taux d'avancement final de 0,02 traduit :
- a) ☐ une transformation totale b) ☐ une transformation très limitée
- c) ☐ une constante K très grande d) ☐ un état d'équilibre impossible
- 1.4** Vrai ou faux, en justifiant en une phrase : (a) deux systèmes de compositions initiales différentes, à la même température, ont la même constante d'équilibre; (b) un catalyseur augmente le taux d'avancement final d'une transformation.

Exercice 2 La « pluie d'or »

6 pts ●●●○

En versant une solution de nitrate de plomb(II) dans une solution d'iodure de potassium, on obtient un précipité jaune vif d'iodure de plomb PbI_2 : chauffée puis refroidie lentement, la solution laisse tomber des paillettes brillantes — c'est la « pluie d'or ». La solubilité de l'iodure de plomb dans l'eau vaut $s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

■ DONNÉES $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ • $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 2.1** Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'iodure de plomb dans l'eau et l'expression de son quotient de réaction. Montrer que $K = 4 \left(\frac{s}{c^\circ} \right)^3$, puis calculer K à 25°C .

- 2.2** On mélange $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate de plomb(II) à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium à $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer les concentrations des ions Pb^{2+} et I^- juste après le mélange, puis $Q_{r,i}$; conclure sur le sens d'évolution et sur l'apparition d'un précipité.
- 2.3** Montrer que le mélange initial est dans les proportions stœchiométriques de la réaction de précipitation. Quelle serait la masse de précipité obtenue si la transformation était totale ?
- 2.4** Le mélange étant stœchiométrique, la solution finale a la même composition qu'une solution saturée : en déduire $[\text{Pb}^{2+}]$ et $[\text{I}^-]$ dans l'état final, puis vérifier que $Q_r = K$.
- 2.5** Calculer le taux d'avancement final de la précipitation et la masse réelle de précipité obtenue. Commenter l'écart avec la question 2.3.
- 2.6** On recommence en mélangeant le même volume V_1 de la même solution de nitrate de plomb(II) avec une solution d'iodure de potassium en large excès, le volume total restant égal à $100,0 \text{ mL}$, de sorte que $[\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'état final. Calculer $[\text{Pb}^{2+}]$ restant en solution et le nouveau taux d'avancement final ; quel intérêt pratique cela présente-t-il ?

Exercice 3 Faut-il craindre la fluorine dans l'eau du robinet ?

5 pts ●●●

Le fluorure de calcium CaF_2 , ou fluorine, est un solide très peu soluble. On agite un excès de fluorine dans de l'eau distillée à 25°C jusqu'à saturation ; la conductivité de la solution surnageante vaut alors $\sigma = 4,9 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $M(\text{F}) = 19,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 11,9$ et $\lambda(\text{F}^-) = 5,54 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 25°C)

- 3.1** Écrire l'équation de la réaction de dissolution de la fluorine dans l'eau et l'expression de son quotient de réaction.
- 3.2** À l'aide de la loi de Kohlrausch, exprimer σ en fonction de la solubilité s , puis calculer s en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (attention aux unités des concentrations). En déduire la constante d'équilibre K de cette dissolution.
- 3.3** Pour prévenir les caries, on souhaite porter à $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la teneur en ions fluorure d'une eau de forage qui contient déjà $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer la concentration en ions fluorure correspondante, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3.4** Calculer le quotient de réaction de l'eau ainsi traitée et conclure : un dépôt de fluorine risque-t-il de se former dans les canalisations ?
- 3.5** Déterminer la teneur maximale en ions fluorure, en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que cette eau pourrait contenir sans qu'aucun dépôt ne puisse apparaître. Commenter la marge de sécurité obtenue.

Exercice 4 L'ammoniac, allié du photographe

5 pts ●●●

Les ions argent forment avec l'ammoniac un ion complexe incolore selon $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$, de constante d'équilibre $K = 1,1 \times 10^7$ à 25°C .

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 4.1** Écrire l'expression du quotient de réaction associé à cette équation.
- 4.2** Un mélange contient, à l'instant initial, $[\text{Ag}^+]_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer $Q_{r,i}$ et prévoir le sens d'évolution du système.
- 4.3** En supposant la transformation totale dans ce sens, déterminer la composition finale du mélange. Calculer alors, à l'aide de K , la concentration en ions argent libres subsistant à l'équilibre, puis le taux d'avancement final : l'hypothèse était-elle justifiée ?
- 4.4** Pour dissoudre un dépôt de chlorure d'argent, on le recouvre d'une solution d'ammoniac de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La transformation est modélisée par $\text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, de constante d'équilibre $K' = 1,9 \times 10^{-3}$ à 25°C . Prévoir le sens d'évolution du système au moment du contact.
- 4.5** Le dépôt étant en excès, on note y la concentration en ions chlorure dans l'état final. Montrer que $\frac{y}{1,0 - 2y} = \sqrt{K'}$, puis calculer y . En déduire la masse de chlorure d'argent dissoute par litre de solution ammoniacale et commenter l'efficacité du procédé.