

Exercices 2 Sens d'évolution spontanée

Application : estérification et hydrolyse, détermination expérimentale de K , solubilité, critère d'évolution, influence de la température, exploitation Python

6 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Exploiter un suivi expérimental (titrage, spectrophotométrie, conductimétrie) pour déterminer un taux d'avancement final et une constante d'équilibre, avec son incertitude.
- Déterminer la composition d'un système à l'équilibre, y compris lorsque cela conduit à une équation du second degré ; interpréter l'effet d'un excès de réactif ou d'un changement de température.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée à l'aide du critère $Q_{r,i} / K$; compléter un programme Python calculant Q_r au cours d'une transformation.

Exercice 1 Estérification : un équilibre que l'on peut déplacer

●●○

On chauffe à reflux, à 80°C , un mélange de $n_A = 1,00\text{ mol}$ d'acide éthanóïque et $n_B = 1,00\text{ mol}$ d'éthanol, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (mélange 1). Des prélèvements titrés régulièrement donnent la quantité d'ester formée (figure 1). Le mélange 2 est préparé dans les mêmes conditions avec $1,00\text{ mol}$ d'acide éthanóïque et $3,00\text{ mol}$ d'éthanol.

- 1.1 Écrire l'équation de la réaction d'estérification et justifier l'emploi de la double flèche. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Modifie-t-il la composition de l'état final ?
- 1.2 Construire le tableau d'avancement du mélange 1 en quantités de matière, donner $x_{\max}$, relever x_f sur la figure 1 et calculer le taux d'avancement final τ_1 .
- 1.3 Montrer que, le mélange étant homogène de volume V , $Q_r = \frac{n(\text{ester}) \times n(\text{eau})}{n(\text{acide}) \times n(\text{alcool})}$; en déduire la constante d'équilibre K à 80°C .
- 1.4 On retient désormais $K = 4,0$. Montrer que l'avancement final du mélange 2 vérifie $3x_f^2 - 16x_f + 12 = 0$, le calculer et comparer au palier de la figure 1.
- 1.5 Calculer τ_2 : quel est l'intérêt d'introduire un réactif en excès ? La constante K a-t-elle changé ? Calculer la masse d'ester obtenue dans le mélange 2.

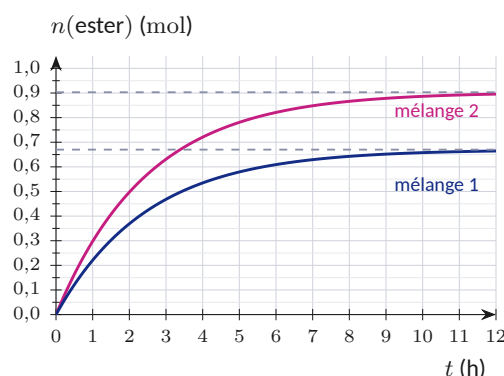


Figure 1 — Ester formé dans les deux mélanges

■ DONNÉES $c^\circ = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ •
 $M(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 88,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 Déterminer K au spectrophotomètre



Les ions fer(III) et thiocyanate donnent le complexe rouge sang $[\text{FeSCN}]^{2+}$: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$. À $\lambda = 450 \text{ nm}$, il est la seule espèce colorée du mélange; la figure 2 donne la courbe d'étalonnage obtenue avec des solutions de complexe de concentrations connues. On mélange $V_1 = 25,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate de fer(III) à $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ de solution de thiocyanate de potassium à $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; à l'équilibre, $A = 0,80$.

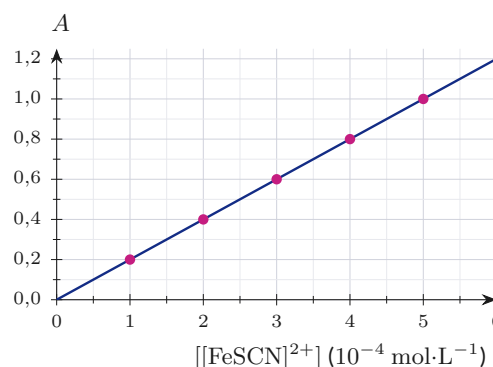


Figure 2 — Courbe d'étalonnage à 450 nm

■ DONNÉES $\epsilon^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- 2.1 Justifier que la courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine et déterminer graphiquement le coefficient k tel que $A = k [[\text{FeSCN}]^{2+}]$, avec son unité.
- 2.2 Calculer les concentrations en ions fer(III) et thiocyanate dans le mélange à l'instant initial, avant toute réaction, puis $[[\text{FeSCN}]^{2+}]$ à l'équilibre.
- 2.3 Dresser un tableau d'avancement en concentrations, en déduire $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{SCN}^{-}]$ à l'équilibre, puis la constante K et le taux d'avancement final.
- 2.4 Dans un second mélange, à l'instant initial, $[\text{Fe}^{3+}]_i = [\text{SCN}^{-}]_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[[\text{FeSCN}]^{2+}]_i = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: prévoir le sens d'évolution et dire si l'absorbance augmente ou diminue.
- 2.5 Vérifier que $[[\text{FeSCN}]^{2+}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ correspond bien à l'état d'équilibre de ce second mélange, puis calculer l'absorbance finale attendue.

Exercice 3 Le gypse des eaux souterraines



Le gypse, roche dont on tire le plâtre, est du sulfate de calcium hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; on modélise ici sa dissolution par celle du sulfate de calcium CaSO_4 . Pour en mesurer la solubilité, on agit en excès de sulfate de calcium dans de l'eau distillée à 25°C jusqu'à saturation, puis on mesure la conductivité de la solution surnageante : $\sigma = 195 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, avec une incertitude-type relative de 2 %.

■ DONNÉES $\epsilon^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $M(\text{CaSO}_4) = 136,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 11,9$ et $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ • si $y = a^n$, alors $u(y)/y = |n| u(a)/a$ • écart normalisé $z = |x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|/u(x)$, compatibilité admise si $z < 2$

- 3.1 Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de calcium 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 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (attention aux unités des concentrations). En déduire la constante d'équilibre K de cette dissolution.
- 3.3 Calculer l'incertitude-type relative sur K , puis $u(K)$, et écrire le résultat de la mesure. La valeur de référence étant $K_{\text{réf}} = 5,0 \times 10^{-5}$, calculer l'écart normalisé et conclure.
- 3.4 Une eau souterraine ayant traversé un terrain gypseux contient $[\text{Ca}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette eau est-elle saturée en sulfate de calcium ? Justifier par un calcul de Q_r .
- 3.5 Cette eau s'évapore lentement dans une cavité fermée, ce qui concentre les ions d'un même facteur f . Déterminer la valeur de f à partir de laquelle un dépôt de gypse se forme.

Exercice 4 Python : suivre le quotient de réaction



On étudie l'estérification de l'acide méthanoïque par le propan-1-ol : $\text{HCOOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Le mélange initial contient $n_A = 3,00 \text{ mol}$ d'acide et $n_B = 3,00 \text{ mol}$ d'alcool; on suit l'avancement x au cours du temps. La constante d'équilibre vaut $K = 4,0$ à la température de l'expérience.

```

1 x = [0.00, 1.00, 1.40, 1.70, 1.90, 1.98, 2.00] # avancement, en mol
2 nA0, nB0, K = 3.00, 3.00, 4.0
3 for xi in x:
4     nA, nB = nA0 - xi, nB0 - xi
5     nC, nD = xi, xi
6     Q = ... # ligne à compléter
7     print(xi, round(Q, 3))

```

- 4.1 Compléter la ligne 6 du programme. Pourquoi le volume du mélange n'intervient-il pas dans le calcul de Q_r ?
- 4.2 Calculer « à la main » les valeurs affichées pour $x = 1,40$ mol et $x = 1,70$ mol. Comment le quotient de réaction évolue-t-il ? Était-ce prévisible ?
- 4.3 La dernière ligne affichée est $2.0 \quad 4.0$: que représente la valeur 4.0 ? En déduire l'avancement final, puis le taux d'avancement final de la transformation.
- 4.4 Écrire les instructions à ajouter à la fin de la boucle pour que le programme affiche "sens direct", "sens inverse" ou "équilibre" selon la position de Q par rapport à K .
- 4.5 On part maintenant de 3,00 mol d'ester et de 3,00 mol d'eau, sans acide ni alcool. Que vaut $Q_{r,i}$? Dans quel sens le système évolue-t-il ? Déterminer la composition finale et la comparer à la précédente.

Exercice 5 Une lame de cuivre dans du nitrate d'argent

●●○

La transformation entre le cuivre métallique et les ions argent est modélisée par $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$, de constante d'équilibre $K = 2,2 \times 10^{15}$ à 25 °C.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 5.1 Écrire l'expression du quotient de réaction associé à cette équation et justifier l'absence des deux métaux.
- 5.2 On plonge une lame de cuivre de masse $m = 2,00$ g dans $V = 100,0$ mL de solution de nitrate d'argent à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer $Q_{r,i}$, prévoir le sens d'évolution et décrire les observations attendues.
- 5.3 Dresser le tableau d'avancement, identifier le réactif limitant et déterminer la composition finale du système en supposant la transformation totale ; calculer la masse d'argent déposée.
- 5.4 Vérifier cette hypothèse : calculer, à l'aide de K , la concentration en ions argent restant à l'équilibre, puis le taux d'avancement final. Que peut-on dire, en général, du taux d'avancement final d'une transformation de constante d'équilibre très grande ?
- 5.5 On plonge une lame d'argent dans une solution de sulfate de cuivre à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: prévoir le sens d'évolution, calculer $[\text{Ag}^+]$ à l'équilibre et dire ce que l'on observe en pratique.

Exercice 6 Rose ou bleu ? Le chlorure de cobalt

●●○

En solution aqueuse concentrée en ions chlorure, les ions cobalt(II) participent à l'équilibre $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, l'ion hexaaquacobalt(II) étant *rose* et l'ion tétrachlorocobaltate(II) *bleu* ; $K = 1,0 \times 10^{-2}$ à 25 °C et $K = 5,0 \times 10^{-2}$ à 60 °C. Un tube contient, à 25 °C, le mélange violet suivant : $[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[[\text{CoCl}_4]^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 6.1 Écrire l'expression de Q_r et justifier que l'eau n'y figure pas, bien qu'elle apparaisse dans l'équation.
- 6.2 Calculer $Q_{r,i}$, prévoir le sens d'évolution du tube à 25 °C et sa couleur finale ; reprendre à 60 °C et interpréter la figure 3.
- 6.3 À 25 °C, on ajoute du chlorure de sodium solide sans variation de volume (les deux ions du cobalt n'ont pas encore réagi). Déterminer la concentration en ions chlorure pour laquelle le système serait alors à l'équilibre, et conclure sur la couleur observée au-delà.
- 6.4 Ces expériences modifient-elles K ? Distinguer les deux façons de faire évoluer un système.

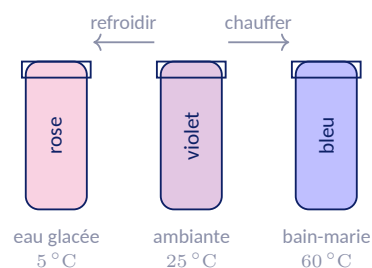


Figure 3 — Un même tube à trois températures

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$