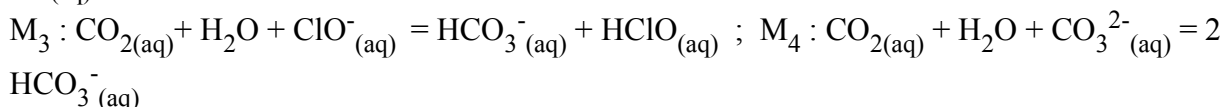
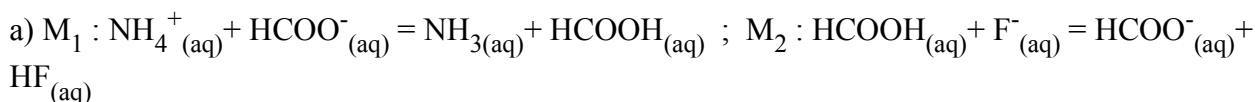


Corrigé des exercices: évolution spontanée vers l'état d'équilibre du livre NATHAN

ex 6 p 188



b) $K_1 = K_{A1} / K_{A2} = 10^{-9,2+3,8} = 10^{-5,4} = 4.10^{-6}$ $K_2 = K_{A1} / K_{A2} = 10^{3,2-3,8} = 10^{-0,6} = 0,25$

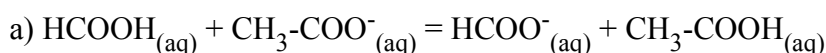
$K_3 = K_{A1} / K_{A2} = 10^{7,3-6,35} = 10^{0,95} = 8,9$ $K_4 = K_{A1} / K_{A2} = 10^{10,3-6,35} = 10^{3,95} = 8,9.10^3$

c) $K = \tau^2 / (1 - \tau)^2$ (chap 07) . Si $\tau = 0,5$, $K = 0,5^2 / 0,5^2 = 1$. Si $K > 1$ alors $\tau > 50\%$.

les mélanges 3 et 4 ont donc des taux d'avancement supérieur à 50%

d) la transformation 4 est quasi totale , la transformation 1 est quasi inexistante

ex 7 p 188



b) $K = K_{A1} / K_{A2} = 10^{4,8-3,8} = 10$

c) $Qr_i = [\text{HCOO}^-]_i \cdot [\text{CH}_3\text{-COOH}]_i / ([\text{HCOOH}]_i \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i)$

$Qr_i = n(\text{HCOO}^-)_i \cdot n(\text{CH}_3\text{-COOH})_i / (n(\text{HCOOH})_i \cdot n(\text{CH}_3\text{-COO}^-)_i)$

$Qr_{i1} = 1,0 \times 1,0 / (1,0 \times 1,0) = 1,0$; $Qr_{i1} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct

$Qr_{i2} = 1,0 \times 1,0 / (0,1 \times 1,0) = 10$; $Qr_{i2} = K$

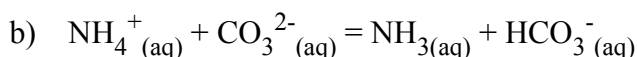
\Rightarrow pas d'évolution, la réaction est dans l'état d'équilibre.

$Qr_{i3} = 0,5 \times 0,5 / (0,1 \times 0,1) = 25$; $Qr_{i3} > K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens inverse

$Qr_{i4} = 0 \times 0 / (1,0 \times 1,0) = 0$; $Qr_{i4} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct

ex 8 p 189 (semblable à l'ex 7)

a) Les espèces acido-basiques apportées en solution sont : CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ et NH_3



c) $K = K_{A1} / K_{A2} = 10^{10,3-9,2} = 10^{1,1} = 12,6$

d) $Qr_i = [\text{NH}_3]_i \cdot [\text{HCO}_3^-]_i / ([\text{NH}_4^+]_i \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_i) = n(\text{NH}_3)_i \cdot n(\text{HCO}_3^-)_i / (n(\text{NH}_4^+)_i \cdot n(\text{CO}_3^{2-})_i)$

$Qr_{i1} = 0,7 \times 0,9 / (0,5 \times 0,1) = 12,6$; $Qr_{i1} = K$

\Rightarrow pas d'évolution, la réaction est dans l'état d'équilibre.

$Qr_{i2} = 10,0 \times 0,5 / (0,2 \times 0,2) = 125$; $Qr_{i2} > K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens inverse

$$Q_{r_{13}} = 0,5 \times 0,5 / (0,5 \times 0,5) = 1 \quad ; \quad Q_{r_{13}} < K \Rightarrow \text{La réaction évolue dans le sens direct}$$

ex 9 p189 (ressemble à l'ex 7)

solutions d'acide méthanoïque et de benzoate de sodium à $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et
solutions d'acide benzoïque et de méthanoate de sodium à $c' = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

a) l'acide le plus fort a le pK_A le plus faible, c'est donc l'acide méthanoïque HCOOH .
la base la plus forte a le pK_A le plus fort, c'est donc l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$.

b) $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(\text{aq})} = \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}_{(\text{aq})}$ $K = K_{A2} / K_{A1} = 10^{4,2-3,8} = 10^{0,4} = 2,5$

c) $Q_{r_i} = [\text{HCOO}^-]_i \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}]_i / ([\text{HCOOH}]_i \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-]_i)$
 $Q_{r_i} = n(\text{HCOO}^-)_i \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH})_i / (n(\text{HCOOH})_i \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-)_i)$ (V_T s'élimine)
 $Q_{r_{11}} = (0,025 \times 0,1) \times (0,025 \times 0,1) / (0,050 \times 0,1) \times (0,050 \times 0,1) = 0,25$
 $Q_{r_{12}} = (0,025 \times 0,4) \times (0,025 \times 0,4) / (0,050 \times 0,1) \times (0,050 \times 0,1) = 4$
 $Q_{r_{13}} = (0,025 \times 0,09) \times (0,025 \times 0,09) / (0,050 \times 0,01) \times (0,050 \times 0,01) = 20,25$

d) $Q_{r_{11}} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct
 $Q_{r_{12}} > K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens inverse
 $Q_{r_{13}} > K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens inverse

ex 10 p 189 On mélange des solutions de KI , FeCl_3 , I_2 et FeSO_4

a) oxydation des ions I^- par les ions Fe^{3+} : $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$) x 2
 $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ $K = 1,0 \cdot 10^5$

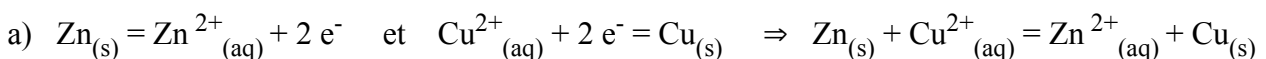
b) $Q_{r_i} = [\text{Fe}^{2+}]_i^2 \cdot [\text{I}_2]_i / ([\text{I}^-]_i^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]_i^2) = (c_4 \cdot V/V_T)^2 \cdot (c_3 \cdot V/V_T) / ((c_1 \cdot V/V_T)^2 \cdot (c_2 \cdot V/V_T)^2)$
 $Q_{r_i} = c_4^2 \cdot c_3 \cdot V_T / (c_1^2 \cdot c_2^2 \cdot V) = 1,0^2 \times 5,0 \cdot 10^{-2} \times 0,4 / (0,1^2 \times 0,1^2 \times 0,1) = 2000$

c) $Q_{r_i} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct.

d) $Q_{r_i} = [\text{Fe}^{2+}]_i^2 \cdot [\text{I}_2]_i / ([\text{I}^-]_i^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]_i^2) = c_4^2 \cdot c_3 \cdot V_T / (c_1^2 \cdot c_2^2 \cdot V)$
 $Q_{r_i} = 1,0^2 \times 5,0 \cdot 10^{-2} \times 0,4 / (0,01^2 \times 0,01^2 \times 0,1) = 2,0 \cdot 10^7$
 $Q_{r_i} > K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens inverse.

ex 11 p189

on verse 100 mL de solution de sulfate de cuivre à $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL de solution de sulfate de zinc à $c_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute 3,27 g de zinc et 3,18g de cuivre.



b) $Q_{r_i} = [\text{Zn}^{2+}]_i / [\text{Cu}^{2+}]_i = (c_2 \cdot V_2 / V_T) / (c_1 \cdot V_1 / V_T) = 10$

c) $K = 4,4 \cdot 10^{18}$. $Q_{r_i} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct.

d) d'après la constante d'équilibre, la réaction est quasi totale.

e) $n(\text{Zn})_i = m / M = 3,27 / 65,4 = 0,05 \text{ mol}$; $n(\text{Cu})_i = m / M = 3,18 / 63,5 = 0,05 \text{ mol}$

$n(\text{Cu}^{2+})_i = c_1 \cdot V_1 = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$; $n(\text{Zn}^{2+})_i = c_2 \cdot V_2 = 1,0 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol}$

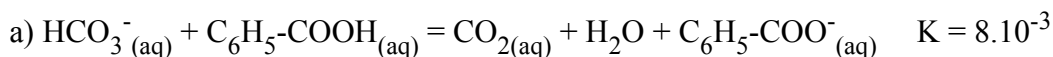
Equation chimique		$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	0,05	0,01	0,1	0,05
En cours de transformation	x	0,05 - x	0,01 - x	0,1 + x	0,05 + x
Etat final	$x_{\max} = 0,05$	0,04	≈ 0	0,11	0,06

Cu^{2+} est le réactif limitant. $K = [\text{Zn}^{2+}]_f / [\text{Cu}^{2+}]_f = n(\text{Zn}^{2+})_f / n(\text{Cu}^{2+})_f$

$\Rightarrow n(\text{Cu}^{2+})_f = n(\text{Zn}^{2+})_f / K = 0,11 / (4,4 \cdot 10^{18}) = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$

ou $[\text{Cu}^{2+}]_f = n(\text{Cu}^{2+})_f / V_T = 2,5 \cdot 10^{-20} / 0,2 = 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$

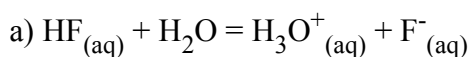
ex 12 p 189



b) $Q_{r_i} = 0$ car il n'y a pas de CO_2 , H_2O au départ. $Q_{r_i} < K$ le système évolue en sens direct.

ex 13 p 190

1) solution de HF à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



$Q_{r_{\text{éq}}} = K = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{F}^-]_{\text{éq}} / [\text{HF}]_{\text{éq}}$;

b) En diluant la solution, les 3 concentrations diminuent, Q_r diminue donc .

c) Q_r doit donc augmenter pour tendre vers K . La réaction évolue donc dans le sens direct.

2) a) $K_A = 6,3 \cdot 10^{-4}$. $Q_{r_{\text{éq}}} = K = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{F}^-]_{\text{éq}} / [\text{HF}]_{\text{éq}} = K_A$

Equation chimique		$\text{HF}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{F}^-_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	

Etat initial	0	c.V	excès	0	0
En cours de transformation	x	c.V - x	excès	x	x
Equilibre	x _{éq}	c.V - x _{éq}	excès	x _{éq}	x _{éq}

$$x_{\max} = n(\text{HF})_i = c.V \quad K = (x_{\text{éq}}/V)^2 / (c - x_{\text{éq}}/V) \quad \tau = x_{\text{éq}} / x_{\max} \quad x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\max} = \tau \cdot c.V$$

$$K = (\tau \cdot c)^2 / (c - c \cdot \tau) = \tau^2 \cdot c / (1 - \tau) \Rightarrow \tau^2 \cdot c - (1 - \tau)K = 0 \Rightarrow c \cdot \tau^2 + K \cdot \tau - K = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4 a.c = K^2 + 4 c.K = 4.10^{-7} + 2,52.10^{-5} = 2,56.10^{-5}, \sqrt{\Delta} = 5,06.10^{-3}; \tau = (-b \pm \sqrt{\Delta}) / 2a$$

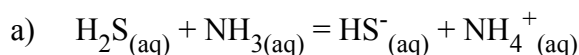
$$\tau = (-K + \sqrt{\Delta}) / (2c) = (-6,3.10^{-4} + 5,06.10^{-3}) / 0,02 = 0,22 = 22 \%$$

$$b) \Delta = b^2 - 4 a.c = K^2 + 4 c.K = 4.10^{-7} + 1,26.10^{-5} = 1,3.10^{-5}, \sqrt{\Delta} = 3,6.10^{-3}$$

$$\tau = (-K + \sqrt{\Delta}) / (2c) = (-6,3.10^{-4} + 3,6.10^{-3}) / 0,01 = 0,30 = 30 \%$$

ex 14 p 190

on mélange 100 mL de solution de sulfure d'hydrogène H₂S à c = 0,10 mol.L⁻¹ et 100 mL de solution de NH₃ à c' = 0,20 mol.L⁻¹



b) $K = [\text{HS}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} / ([\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}}) = K_{A1} / K_{A2} = 10^{9,2-7,0} = 10^{2,2} = 158$

Equation chimique		$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	c.V	c'.V	0	0
En cours de transformation	x	c.V - x	c'.V - x	x	x
Equilibre	x _{éq}	c.V - x _{éq}	c'.V - x _{éq}	x _{éq}	x _{éq}

$$c < c', \text{H}_2\text{S} \text{ est le réactif limitant : } x_{\max} = c.V; \tau = x_{\text{éq}} / x_{\max} \Rightarrow x_{\text{éq}} = \tau \cdot c.V$$

$$x_{\text{éq}} / V = \tau \cdot c \Rightarrow K = (\tau \cdot c)^2 / ((c - c \cdot \tau) \cdot (c' - c \cdot \tau)) = \tau^2 / ((1 - \tau) \cdot (c'/c - \tau))$$

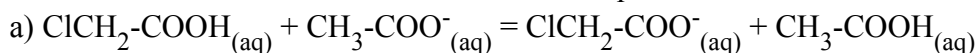
$$\Rightarrow \tau^2 / K - (1 - \tau) \cdot (c'/c - \tau) = 0 \Rightarrow (1/K - 1)\tau^2 + (1 + c'/c) \cdot \tau - c'/c = 0$$

$$\Rightarrow -\tau^2 + 3\tau - 2 = 0 \Rightarrow \Delta = b^2 - 4 a.c = 3^2 - 4 \times 2 = 1 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = 1$$

$\Rightarrow \tau = (-b \pm \sqrt{\Delta}) / 2a = (-3 \pm 1) / (-2) \approx 1$ La transformation est quasi totale.

ex 15 p 190

on mélange 100 mL de solution d'éthanoate de sodium à $c' = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
et 100 mL de solution de d'acide chloroéthanoïque à c .



b) $K = [\text{ClCH}_2\text{-COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}} / ([\text{ClCH}_2\text{-COOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}})$

c) $K = K_{A1} / K_{A2} = 10^{4,8-2,9} = 10^{1,9} = 79,4$

d)

➤ si $c < c'$, $K = \tau^2 / ((1 - \tau) \cdot (c'/c - \tau)) \Rightarrow c'/c - \tau = \tau^2 / (K \cdot (1 - \tau))$

$c = c' / (\tau + \tau^2 / (K \cdot (1 - \tau))) = 1,0 / (0,99 + 0,99^2 / (79,4 \cdot (1 - 0,99))) = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$

➤ si $c = c'$, $K = \tau^2 / (1 - \tau)^2 \Rightarrow \sqrt{K} = \tau / (1 - \tau) \Rightarrow \tau (1 + \sqrt{K}) = \sqrt{K}$

$\tau = \sqrt{K} / (1 + \sqrt{K}) = 0,9 < 99\%$

➤ Il faut donc que $c > c'$. c'est l'ion éthanoate qui est alors le réactif limitant. $x_{\text{max}} = c' \cdot V$

$K = \tau^2 / ((1 - \tau) \cdot (c/c' - \tau)) \Rightarrow c/c' - \tau = \tau^2 / (K \cdot (1 - \tau))$

$\Rightarrow c = c' \cdot (\tau + \tau^2 / (K \cdot (1 - \tau))) = 1,0 \times (0,99 + 0,99^2 / (79,4 \cdot (1 - 0,99))) = 2,22 \text{ mol.L}^{-1}$

si c augmente, τ augmente d'après la relation précédente.

ex 16 p 190

a) solutions à $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

➤ **solution S₁** : $[\text{HCOOH}]_i = c \cdot V_1 / V_T = 0,1 \times 2,0 \cdot 10^{-3} / 18 \cdot 10^{-3} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{HCOO}^-]_i = c \cdot V_2 / V_T = 0,1 \times 16 \cdot 10^{-3} / 18 \cdot 10^{-3} = 8,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} / [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}$, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log[B] / [A]$

$\text{p}K_{A1} + \log[B]_i / [A]_i = 3,8 + \log(8,88 \cdot 10^{-2} / 1,11 \cdot 10^{-2}) = 4,7 = \text{pH}$

les concentrations n'ont donc pas évoluées

➤ **solution S₂** : $[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i = c \cdot V_1 / V_T = 0,1 \times 20 \cdot 10^{-3} / 22 \cdot 10^{-3} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i = c \cdot V_2 / V_T = 0,1 \times 2,0 \cdot 10^{-3} / 22 \cdot 10^{-3} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} / [\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}}$, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log[B] / [A]$

$\text{p}K_{A2} + \log[B]_i / [A]_i = 4,8 + \log(9,1 \cdot 10^{-3} / 9,1 \cdot 10^{-2}) = 3,8 = \text{pH}$

les concentrations n'ont donc pas évoluées

➤ **solution S₃** : $[\text{HCOOH}]_i = c \cdot V_1 / V_T = 0,1 \times 10 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{HCOO}^-]_i = c \cdot V_2 / V_T = 0,1 \times 20 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 6,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} / [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}$, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log[B] / [A]$

$\text{p}K_{A1} + \log[B]_i / [A]_i = 3,8 + \log(6,66 \cdot 10^{-2} / 3,33 \cdot 10^{-2}) = 4,1 = \text{pH}$

les concentrations n'ont donc pas évoluées

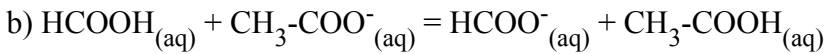
➤ **solution S₄** : $[\text{CH}_3\text{-COOH}]_i = c \cdot V_1 / V_T = 0,1 \times 25 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i = c \cdot V_2 / V_T = 0,1 \times 5,0 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} / [\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}}$, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log[\text{B}] / [\text{A}]$

$\text{p}K_{A2} + \log[\text{B}]_i / [\text{A}]_i = 4,8 + \log(1,66 \cdot 10^{-2} / 8,33 \cdot 10^{-2}) = 4,1 = \text{pH}$

les concentrations n'ont donc pas évoluées



c) $K = K_{A1} / K_{A2} = 10^{4,8-3,8} = 10$,

d) $Qr_i = [\text{HCOO}^-]_i \cdot [\text{CH}_3\text{-COOH}]_i / ([\text{HCOOH}]_i \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_i)$

$Qr_i = n(\text{HCOO}^-)_i \cdot n(\text{CH}_3\text{-COOH})_i / (n(\text{HCOOH})_i \cdot n(\text{CH}_3\text{-COO}^-)_i)$

Solution M :

$n(\text{HCOOH})_i = 1,11 \cdot 10^{-2} \times 18 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{HCOO}^-)_i = 8,88 \cdot 10^{-2} \times 18 \cdot 10^{-3} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = 9,1 \cdot 10^{-2} \times 22 \cdot 10^{-3} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_i = 9,1 \cdot 10^{-3} \times 22 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$Qr_{iM} = 16 \cdot 10^{-4} \times 20 \cdot 10^{-4} / (2 \cdot 10^{-4} \times 2 \cdot 10^{-4}) = 80 > K \Rightarrow$ la réaction évolue dans le sens inverse.

Solution M' :

$n(\text{HCOOH})_i = 3,33 \cdot 10^{-2} \times 30 \cdot 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{HCOO}^-)_i = 6,66 \cdot 10^{-2} \times 30 \cdot 10^{-3} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = 8,33 \cdot 10^{-2} \times 30 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_i = 1,66 \cdot 10^{-2} \times 30 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$Qr_{iM'} = 20 \cdot 10^{-4} \times 25 \cdot 10^{-4} / (10 \cdot 10^{-4} \times 5 \cdot 10^{-4}) = 10 = K \Rightarrow$ la réaction est dans l'état d'équilibre.

e)

Equation chimique		$\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{-COOH}_{(\text{aq})} = \text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{-COO}^-_{(\text{aq})}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En 10^{-4} mol	
Etat initial	0	16	20	2	
En cours	x	16 - x	20 - x	2 + x	
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	16 - $x_{\text{éq}}$	20 - $x_{\text{éq}}$	2 + $x_{\text{éq}}$	

HCOO^- est le réactif limitant. $x_{\text{max}} = 16$. $\tau = x_{\text{éq}} / x_{\text{max}}$; $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = 16 \tau$

$K = [\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCOOH}]_{\text{éq}} / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}})$

$K = (2 + x_{\text{éq}})^2 / ((16 - x_{\text{éq}}) \cdot (20 - x_{\text{éq}})) = (2 + 16 \tau)^2 / ((16 - 16 \tau) \cdot (20 - 16 \tau)) = 1 / 10$

$((16 - 16 \tau) \cdot (20 - 16 \tau)) = 10 \cdot (2 + 16 \tau)^2 \Rightarrow 64 \cdot ((1 - \tau)(5 - 4\tau)) = 10 \cdot (4 + 64 \tau + 256 \tau^2)$

$64 \cdot (5 - 9\tau + 4 \tau^2) = (4 + 64 \tau + 256 \tau^2) \Rightarrow 230,4 \tau^2 + 121,6 \tau - 28 = 0$

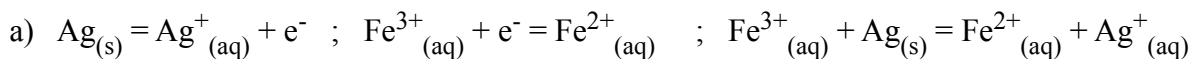
$\Delta = 121,6^2 + 4 \times 230,4 \times 28 = 40591$; $\sqrt{\Delta} = 201,5$

$$\tau = (-121,6 + 201,5) / (2 \times 230,4) = 0,173 = 17,3 \%$$

$$x_{\text{éq}} = 16 \cdot 10^{-4} \times 0,173 = 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ex 17 p 190 (pb correction Nathan)

$$m(\text{Ag}) = 2,7 \text{ g} ; m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 12 \text{ g} ; V = 50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$$



b) $K = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} / [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}$

c) $n(\text{Ag})_i = m/M = 2,7/108 = 0,025 \text{ mol}$; $n(\text{Fe}^{3+})_i = 2 n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 2m/M = 2 \times 12/400 = 0,06 \text{ mol}$

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Ag}^+_{(aq)}$		
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol
Etat initial	0	0,06	0,025	0
En cours de transformation	x	0,06 - x	0,025 - x	x
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	0,06 - $x_{\text{éq}}$	0,025 - $x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

Ag est le réactif en défaut. $x_{\text{max}} = 0,025$; $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}}$

$$K = (x_{\text{éq}}/V)^2 / ((0,06 - x_{\text{éq}})/V) = x_{\text{éq}}^2 / ((0,06 - x_{\text{éq}}) \cdot V) = 20 \cdot x_{\text{éq}}^2 / (0,06 - x_{\text{éq}}) = 0,32$$

$$(20/0,32) x_{\text{éq}}^2 = 0,06 - x_{\text{éq}} \Rightarrow 62,5 x_{\text{éq}}^2 + x_{\text{éq}} - 0,06 = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = 1^2 + 4 \times 62,5 \times 0,06 = 16 ; \sqrt{\Delta} = 4 ; x_{\text{éq}} = (-1 + 4) / (2 \times 62,5) = 0,024 \text{ mol}$$

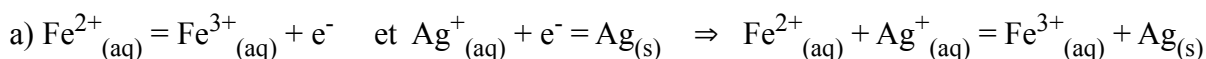
e) $[\text{Fe}^{3+}]_f = (0,06 - 0,024) / 0,050 = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{Fe}^{2+}]_f = 0,024 / 0,050 = 0,48 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Ag}^+] = 0,024 / 0,050 = 0,48 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$m(\text{Ag}) = (0,025 - 0,024) \times 108 = 0,108 \text{ g}$$

ex 18 p 190

$$V=1,0 \text{ L} ; n(\text{Fe}^{2+})_i = 0,2 \text{ mol} ; n(\text{Fe}^{3+})_i = 0,1 \text{ mol} ; n(\text{Ag}^+)_i = 0,2 \text{ mol} ; n(\text{Ag})_i = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



b) $Qr_i = [\text{Fe}^{3+}]_i / ([\text{Fe}^{2+}]_i \cdot [\text{Ag}^+]_i) = V \cdot n(\text{Fe}^{3+})_i / (n(\text{Fe}^{2+})_i \cdot n(\text{Ag}^+)_i)$

$$Qr_i = 1,0 \times 0,1 / (0,2 \times 0,2) = 2,5$$

c) $K = 3,2$. $Qr_i < K$ la transformation évolue dans le sens direct.

Il y a formation de métal Argent

d)

Equation chimique		$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Ag}^+_{(aq)} = \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	0,20	0,20	0,10	0,020
En cours de transformation	x	0,20 - x	0,20 - x	0,10 + x	0,020 + x
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	0,20 - $x_{\text{éq}}$	0,20 - $x_{\text{éq}}$	0,10 + $x_{\text{éq}}$	0,020 + $x_{\text{éq}}$

le mélange est stoechiométrique. $x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol}$. $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = 0,20 \tau$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{([\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Ag}^+]_{\text{éq}})} = \frac{V \cdot n(\text{Fe}^{3+})_{\text{éq}}}{(n(\text{Fe}^{2+})_{\text{éq}} \cdot n(\text{Ag}^+)_{\text{éq}})}$$

$$K = \frac{V \cdot (0,10 + x_{\text{éq}})}{(0,20 - x_{\text{éq}})^2} = 1,0 \times \frac{(0,10 + 0,20 \times \tau)}{(0,20 - 0,20 \tau)^2} = 3,2$$

$$0,1 \times (1 + 2 \tau) / (0,2 \times (1 - \tau))^2 = 3,2 \Rightarrow (1 + 2 \tau) / (0,4 \times (1 - \tau)^2) = 3,2$$

$$(1 + 2 \tau) / 1,28 = (1 - \tau)^2 \Rightarrow 0,78 + 1,56 \tau = 1 - 2 \tau + \tau^2 \Rightarrow \tau^2 - 3,56 \tau + 0,22 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = 3,56^2 - 4 \times 0,22 = 11,8 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = 3,43 \Rightarrow \tau = (3,56 - 3,43) / 2 = 0,063 = 6,3 \%$$

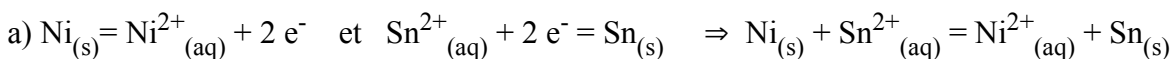
$$x_{\text{éq}} = \tau \times 0,20 = 0,063 \times 0,20 = 0,0126 \text{ mol}$$

$$e) n(\text{Fe}^{3+})_{\text{éq}} = 0,1126 \text{ mol} ; n(\text{Fe}^{2+})_{\text{éq}} = 0,20 - 0,0126 = 0,187 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{éq}} = 0,20 - 0,0126 = 0,187 \text{ mol} ; n(\text{Ag})_{\text{éq}} = 0,020 + 0,0126 = 0,0326 \text{ mol}$$

ex 19 p 191

1) Ni + solution de SnCl_2 donne Sn et Ni^{2+}



$$b) K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} = 1,0 \cdot 10^3$$

2) 100 mL de S_1 : solution de SnCl_2 à $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 400 mL de S_2 : NiCl_2 à $c_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

$$+ m(\text{Ni}) = 0,295 \text{ g} + m(\text{Sn}) = 1,19 \text{ g}$$

$$a) Q_{r_i} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Sn}^{2+}]_i} = \frac{(c_2 \cdot V_2 / V_T)}{(c_1 \cdot V_1 / V_T)} = \frac{0,4 \times 1,0}{(0,1 \times 0,1)} = 40$$

b) $Q_{r_i} < K \Rightarrow$ la transformation évolue dans le sens direct

$$c) n(\text{Ni})_i = m / M = 0,295 / 59 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; n(\text{Sn})_i = m / M = 1,19 / 119 = 0,01 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Ni}^{2+})_i = c_2 \cdot V_2 = 1,0 \times 0,4 = 0,4 \text{ mol} ; n(\text{Sn}^{2+})_i = c_1 \cdot V_1 = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

Equation chimique		$\text{Ni}_{(s)} + \text{Sn}^{2+}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{Sn}_{(s)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	0,005	0,01	0,4	0,01
En cours de transformation	x	0,005 - x	0,01 - x	0,4 + x	0,01 + x
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	0,005 - $x_{\text{éq}}$	0,01 - $x_{\text{éq}}$	0,4 + $x_{\text{éq}}$	0,01 + $x_{\text{éq}}$

Ni métal est en défaut. $x_{\text{max}} = 0,005 \text{ mol}$; $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = 0,005 \tau$

$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{n(\text{Ni}^{2+})_{\text{éq}}}{n(\text{Sn}^{2+})_{\text{éq}}} = \frac{(0,4 + x_{\text{éq}})}{(0,01 - x_{\text{éq}})}$$

$$K = \frac{(0,4 + 0,005 \tau)}{(0,01 - 0,005 \tau)} = \frac{(80 + \tau)}{(2 - \tau)} = 1000$$

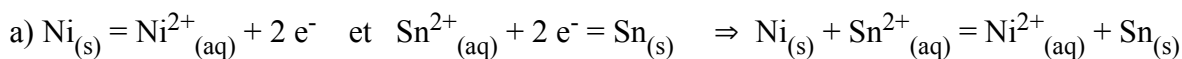
$$80 + \tau = 2000 - 1000 \tau \Rightarrow 1001 \tau = 1920 \Rightarrow \tau = 1,92.$$

Or $\tau < 1$, cela signifie que l'équilibre n'est pas atteint. Qr reste inférieur à K.

$x_{\text{max}} < x_{\text{éq}}$. L'état final n'est pas un état d'équilibre.

ex 20 p 191

1) Ni + solution de SnCl_2 donne Sn et Ni^{2+}



$$\text{b) } K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} = 1,0 \cdot 10^3$$

2) 100 mL de S_2 : solution de SnCl_2 à $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 400 mL de S : NiCl_2 à $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
 $+ m(\text{Ni}) = 0,295 \text{ g} + m(\text{Sn}) = 1,19 \text{ g}$

$$\text{a) } Qr_i = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{[\text{Sn}^{2+}]_i} = \frac{(c \cdot V/V_T)}{(c_2 \cdot V_2/V_T)} = \frac{0,4 \times 1,0}{(0,001 \times 0,1)} = 4000$$

b) $Qr_i > K \Rightarrow$ la transformation évolue dans le sens inverse

$$\text{c) } n(\text{Ni})_i = m / M = 0,295 / 59 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; n(\text{Sn})_i = m / M = 1,19 / 119 = 0,01 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Ni}^{2+})_i = c \cdot V = 1,0 \times 0,4 = 0,4 \text{ mol} ; n(\text{Sn}^{2+})_i = c_2 \cdot V_2 = 0,001 \times 0,1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Equation chimique		$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{Sn}_{(s)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	0,4	0,01	0,005	0,0001
En cours de	x	0,4 - x	0,01 - x	0,005 + x	0,0001 + x

transformation					
Equilibre	$x_{\text{éq}}$	$0,4 - x_{\text{éq}}$	$0,01 - x_{\text{éq}}$	$0,005 + x_{\text{éq}}$	$0,0001 + x_{\text{éq}}$

Sn métal est en défaut. $x_{\text{max}} = 0,01 \text{ mol}$; $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = 0,01 \tau$

$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{n(\text{Ni}^{2+})_{\text{éq}}}{n(\text{Sn}^{2+})_{\text{éq}}} = \frac{(0,4 - x_{\text{éq}})}{(0,0001 + x_{\text{éq}})}$$

attention K correspond à l'équation dans l'autre sens

$$K = \frac{(0,4 - 0,01 \tau)}{(0,0001 + 0,01 \tau)} = \frac{(40 - \tau)}{(0,01 + \tau)} = 1000$$

$$40 - \tau = 10 + 1000 \tau \Rightarrow 1001 \tau = 30 \Rightarrow \tau = 0,03 = 3 \%$$

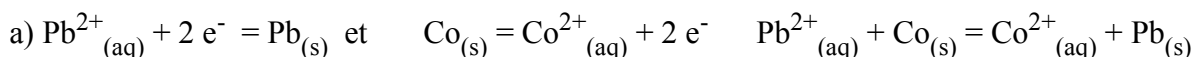
$$x_{\text{éq}} = 0,03 \times 0,01 = 0,0003 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ni}^{2+})_{\text{éq}} \approx 0,4 \text{ mol} ; n(\text{Sn})_{\text{éq}} = (0,01 - x_{\text{éq}}) = 0,0097 \text{ mol} ; n(\text{Ni})_{\text{éq}} = 0,0053 \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+})_{\text{éq}} = 0,0001 + x_{\text{éq}} = 0,0004 \text{ mol.} \quad \text{L'équilibre est atteint.}$$

ex 21 p 191

1) solution d'éthanoate de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ avec une lame de cobalt



$$\text{b) } K = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}} = 1,0 \cdot 10^5$$

2) 100 mL de solution d'éthanoate de plomb à $c = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

+ 100 mL de solution d'éthanoate de cobalt à $c = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + 2,07g de Pb + 6,0g de Co

$$\text{a) } Q_{\text{r}_i} = \frac{[\text{Co}^{2+}]_i}{[\text{Pb}^{2+}]_i} = \frac{(c \cdot V / V_{\text{T}})}{(c \cdot V / V_{\text{T}})} = 1$$

b) $Q_{\text{r}_i} < K \Rightarrow$ la transformation évolue dans le sens direct

$$\text{c) } n(\text{Pb})_i = m / M = 2,07 / 207 = 0,01 \text{ mol} ; n(\text{Co})_i = m / M = 6,0 / 59 \approx 0,1 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Pb}^{2+})_i = c \cdot V = 0,2 \times 0,1 = 0,02 \text{ mol} ; n(\text{Co}^{2+})_i = c \cdot V = 0,2 \times 0,1 = 0,02 \text{ mol}$$

Equation chimique		$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Co}_{(\text{s})} = \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
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	$x_{\text{éq}}$	$0,02 - x_{\text{éq}}$	$0,1 - x_{\text{éq}}$	$0,01 + x_{\text{éq}}$	$0,02 + x_{\text{éq}}$

Pb^{2+} est en défaut. $x_{\text{max}} = 0,02 \text{ mol}$; $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = 0,02 \tau$

$$K = [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} / [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = n(\text{Co}^{2+})_{\text{éq}} / n(\text{Pb}^{2+})_{\text{éq}} = (0,02 + x_{\text{éq}}) / (0,02 - x_{\text{éq}})$$

$$K = (0,02 + 0,02 \tau) / (0,02 - 0,02 \tau) = (1 + \tau) / (1 - \tau) = 100\,000$$

$$1 + \tau = 100\,000 - 100\,000 \tau \Rightarrow 100\,001 \tau = 99\,999 \Rightarrow \tau \approx 1$$

La transformation est quasi totale. $x_{\text{éq}} \approx x_{\text{max}} = 0,02 \text{ mol}$

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

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

Attention, la quantité de Pb^{2+} est faible mais pas nulle.

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

3) Le précipité se forme si on a : $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K' = 1,6.10^{-7}$

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

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