Correction TD R3. Chimie1. Système et transformation.

- 2 a. L'espèce oxydante est l'ion hydrogène.
- b. Les couples mis en jeu sont H⁺/H₂ et Zn²⁺/Zn.

3
$$MnO_4^-$$
 (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^- = Mn^{2+} (aq) + 4 $H_2O_{(\ell)}$ et Fe^{3+} (aq) + e^- = Fe^{2+} (aq) donc:

et
$$Fe^{3}$$
 (aq) $+ e^{-} = Fe^{2}$ (aq) donc:

$$MnO_4^{-}_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5 Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(\ell)} + 5 Fe^{3+}_{(aq)}$$

- 4 a. acide-base
- b. acide-base
- c. oxydoréduction
- d. oxydoréduction
- 5 a. Les réactifs sont les ions argent, Ag+ et le métal cuivre, Cu. Les produits sont le métal argent, Ag et les ions cuivre, Cu²⁺.

b.
$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} = Ag_{(s)} \text{ et } Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$$

c.
$$2 \text{ Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightarrow 2 \text{ Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$$

9 a.
$$n_{\text{Zn}} = \frac{m}{M} = \frac{0.15}{65.4} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = c \times V = 0,23 \times 10 \times 10^{-3} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

b.		Zn _(s)	+ 2 H ⁺ _(aq) -	→ Zn ²⁺ (aq) -	+ H _{2 (g)}
Av.	Quantité de matière	de Zn	…de H⁺	de Zn ²⁺	de H ₂
0	apportée à l'état initial	2,3 × 10 ⁻³	2,3×10 ⁻³	0	0
x	en cours de réaction	$2,3 \times 10^{-3} - x$	$2,3 \times 10^{-3} - 2x$	x	x
x_{f}	présente à l'état final	$2.3 \times 10^{-3} - x_{\rm f}$	$2,3 \times 10^{-3} - 2x_{\rm f}$	x _f	x_{f}

c. $x_{\text{max}} = 1,15 \times 10^{-3}$ mol et le réactif limitant est l'ion hydrogène.

10 a.
$$n_{Al} = \frac{m}{M} = \frac{0.25}{27.0} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = c \times V = 0,23 \times 20 \times 10^{-3} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On construit le tableau d'avancement.

		2 A l -	+ 6H+ -	→ 2 Al ³⁺ +	- 3 H ₂
Av.	Quantité de matière	de Al	de H†	de Al³+	de H ₂
0	apportée à l'état initial	5,56 × 10 ⁻³	4,6×10 ⁻³	0	0
x	en cours de réaction	$5,56 \times 10^{-3} - 2x$	$4,6 \times 10^{-3} - 6x$	2 <i>x</i>	3 <i>x</i>

$$n_{\text{AL}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\rm H^+} = 3.8 \times 10^{-3} \,\rm mol$$

$$n_{\rm Al^{3+}} = 2.6 \times 10^{-4} \, \rm mol$$

$$n_{\rm H_2} = 3.9 \times 10^{-4} \, \text{mol}$$

La réaction n'est pas terminée car il reste des réactifs.

29 a.
$$Q_r = \frac{(c^0)^2}{[Ag^+] \times [Cl^-]}$$

b.
$$Q_r = \frac{(c^0)^4}{[Al^{3+}] \times [HO^{-}]^3}$$

c.
$$Q_r = \frac{[SO_4^{2-}]^2 \times [I_2]}{[I^-]^2 \times [S_2O_8^{2-}]}$$

30 a.
$$Q_r = \frac{[NH_4^+] \times [F^-]}{[HF] \times [NH_3]}$$
 b. $Q_r = \frac{[SO_4^{2-}] \times [H_3O^+]^2}{[H_2SO_4](c^0)^2}$ c. $Q_r = \frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

b.
$$Q_r = \frac{\left[SO_4^{2-}\right] \times \left[H_3O^+\right]^2}{\left[H_2SO_4\right]\left(c^0\right)^2}$$

$$C. Q_r = \frac{[r - r]}{[Zn^{2+}]}$$

32
$$Q_{r,i} = \frac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1$$

 $\overline{\text{On}}$ a $Q_r > K$ donc l'évolution a lieu dans le sens inverse.

41 a.
$$Q_r = \frac{[Sn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Mélange 1.
$$Q_r = \frac{7.8 \times 10^{-3}}{2.1 \times 10^{-4}} = 37 < K$$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

Mélange 2.
$$Q_r = \frac{8.1 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-2}} = 8.1 \times 10^{-3} < K$$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

b. Mélange 3. À l'équilibre, $Q_r = K$, soit :

$$\frac{1,26 \times 10^{-4}}{c} = 8,1 \times 10^{15} \quad \text{donc } c = 1,6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Cette valeur est tellement faible qu'il n'y a pratiquement plus aucun ion (de l'ordre de 1 par millilitre).

exo 26

a La quantité de matière de chaque espèce introduite est la même : $n_0 = c_0 V_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ mol. Le volume total vaut $4V_0$. La concentration initiale de chaque espèce chimique vaut donc :

$$\frac{n_0}{4V_0} = \frac{c_0}{4} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$

On en déduit
$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3CO_2H]_i \ [HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i \ [HCO_2H]_i} = \frac{2,50 \times 10^{-2} \times 2,50 \times 10^{-2}}{2,50 \times 10^{-2} \times 2,50 \times 10^{-2}} = 1,0.$$

- **(b)** $Q_{r,i} < K$ donc la réaction se produit dans le sens direct.
- © On construit le tableau d'avancement ci-dessous.

		$CH_3CO_2^{-}_{(aq)} + HCO_2H_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3CO_2H_{(aq)} + HCO_2^{-}_{(aq)}$			
Avance- ment	Quantité de matière	de CH ₃ CO ₂ ⁻ _(aq)	de HCO ₂ H _(aq)	$\begin{matrix} \dots \text{de} \\ \text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}_{(aq)} \end{matrix}$	$$ de $\mathrm{HCO_2^-}_{(aq)}$
0	apportée	n_0	<i>n</i> ₀	n_0	n_0
x	en cours	$n_0 - x$	$n_0 - x$	$n_0 + x$	$n_0 + x$
$x_{\mathbf{f}} = x_{\mathbf{eq}}$	finale	$n_0 - x_{ m éq}$	$n_0 - x_{\text{\'eq}}$	$n_0 + x_{\text{\'eq}}$	$n_0 + x_{\text{éq}}$

d À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K = \frac{[CH_3CO_2H]_{\acute{eq}} [HCO_2^-]_{\acute{eq}}}{[CH_3CO_2^-]_{\acute{eq}} [HCO_2H]_{\acute{eq}}}$

$$K = \frac{\frac{n_0 + x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{n_0 + x_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V}} = \frac{(n_0 + x_{\text{éq}})^2}{(n_0 - x_{\text{éq}})^2}$$

$$\operatorname{soit} \sqrt{K} = \frac{n_0 + x_{\text{\'eq}}}{n_0 - x_{\text{\'eq}}} \operatorname{d'où} n_0 \sqrt{K} - x_{\text{\'eq}} \sqrt{K} = n_0 + x_{\text{\'eq}}$$

et
$$n_0(\sqrt{K} - 1) = x_{\text{éq}}(\sqrt{K} + 1)$$

donc
$$x_{\text{éq}} = \frac{\sqrt{\textit{K}} - 1}{\sqrt{\textit{K}} + 1} n_0 = \frac{\sqrt{10} - 1}{\sqrt{10} + 1} \times 2.5 \times 10^{-3} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La valeur de $x_{\rm max}$ est déterminée en supposant que la transformation est totale à l'état final : $2.5 \times 10^{-3} - x_{\rm max} = 0$ donc $2.5 \times 10^{-3} = x_{\rm max}$.

$$\label{eq:taux} \text{Le taux d'avancement final est égal à τ_f} = \frac{x_{\text{\'eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3\times10^{-3}}{2,5\times10^{-3}} = 0,52 = 52\,\%.$$

exo air bag

1. Connaissant le volume de l'airbag à gonfler de diazote, nous pouvons déterminer la quantité de matière $n_{N_2,f}$ de diazote correspondante, à l'aide du volume molaire des gaz :

$$n_{\text{N}_2,\text{f}} = \frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{m}}} = \frac{160 \text{ L}}{50,0 \text{ L.mol}^{-1}} = 3,20 \text{ mol}$$

Exprimons cette quantité de matière en fonction de la valeur finale x_f de l'avancement, sachant que le diazote est initialement absent (airbag vide : $n_{N_2,i} = 0$), et qu'il est formé avec un nombre stœchiométrique égal à 16 :

$$n_{N_2,f} = 16x_f \iff x_f = \frac{n_{N_2,f}}{16} = 200 \text{ mmol}$$

La réaction doit donc avoir lieu $x_f = 200$ mmol de fois pour former les $n_{N_2,f} = 3,20$ mol de diazote nécessaires à gonfler les $V_A = 160$ L de l'airbag. Calculons alors les quantités de matière de réactifs nécessaires et suffisantes pour atteindre cet objectif : on doit faire en sorte que :

 $n_{1,f} \ge 0$, donc la quantité juste suffisante en azoture de sodium $NaN_{3(s)}$ vérifie :

$$n_{1,i} - 10 \times x_f = 0 \iff n_{1,i} = 10x_f = 2,00 \text{ mol}$$

 $n_{2,f} \ge 0$, donc la quantité juste suffisante en nitrate de potassium $KNO_{3(s)}$ vérifie :

$$n_{2,i} - 2 \times x_f = 0 \iff n_{2,i} = 2x_f = 0,400 \text{ mol}$$

 $n_{3,f} \ge 0$, donc la quantité juste suffisante en silice $SiO_{2(s)}$ vérifie :

$$n_{3,i} - 1 \times x_f = 0 \iff n_{3,i} = x_f = 0,200 \text{ mol}$$

Il ne nous reste plus, pour connaître la masse totale $m_{\rm R}$ de réactifs, qu'à calculer les masses correspondantes de réactifs :

$$m_{1,i} = n_{1,i} \times M_{\text{NaN}_3} = 130 \text{ g}$$
 $m_{2,i} = n_{2,i} \times M_{\text{KNO}_3} = 40,4 \text{ g}$ $m_{3,i} = n_{3,i} \times M_{\text{SiO}_2} = 12,0 \text{ g}$ $m_{\text{R}} = m_{1,i} + m_{2,i} + m_{3,i} = 182 \text{ g}$

La cartouche doit donc contenir $m_{\rm R} = 182$ g de mélange stœchiométrique de réactif.