

Exercice n°1 :

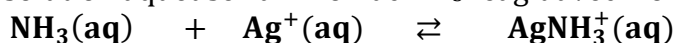
A un volume  $V_1=10\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , de concentration molaire  $C_1=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ , on ajoute à un instant  $t=0\text{s}$  un volume  $V_2=8\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  de concentration  $C_2=1,5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ , il se produit la réaction symbolisée par l'équation :



- 1/a-Calculer les quantités de matière initiales des deux réactifs.  
b-Préciser le réactif limitant.
- 2/a-Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.  
b-Calculer l'avancement maximal  $x_m$ .
- 3/A l'état final, la concentration en ions  $\text{FeSCN}^{2+}$  est égale à  $3,5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ 
  - a-Déterminer la composition chimique, en moles, du système à l'état final.
  - b-Définir le taux d'avancement final  $\tau_f$ . Calculer sa valeur.
  - c-La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
  - d-Quel est l'état chimique du système ? Donner une interprétation à l'échelle microscopique.

Exercice n°2 :

En solution aqueuse l'ammoniac  $\text{NH}_3$  réagit avec l'ion  $\text{Ag}^+$  selon l'équation bilan :



Le mélange initial de volume  $V=2\text{L}$ , contient  $1,1.10^{-2}\text{mol}$  de  $\text{NH}_3$  et  $10^{-2}\text{mol}$  de  $\text{Ag}^+$ .

- 1/a-Dresser un tableau descriptif d'évolution du système.  
b-Exprimer la fonction  $\pi$  des concentrations à un instant de date  $t$  quelconque, en fonction de l'avancement  $x$ .  
c-Enoncer la loi d'action de masse.  
d-Déterminer la composition en mol du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre relative à cette réaction est  $K=2000$ .  
e-Déterminer le taux d'avancement final de la réaction.
- 2/Au mélange précédent en équilibre, on ajoute, sans variation de température  $250\text{mL}$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire  $C=4.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ 
  - a-Dire avec justification quel est l'effet de cet ajout sur la constante d'équilibre.
  - b-En faisant le calcul nécessaire, prévoir le sens d'évolution spontanée du système.
  - c-Déduire alors la nouvelle composition finale du système.

Exercice n°3:

Soit un système contenant à l'état initial  $1\text{mol}$  d'acide éthanoïque,  $2\text{mol}$  d'éthanol,  $3\text{mol}$  d'éthanoate d'éthyle et  $4\text{mol}$  d'eau. Sachant que la constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction d'estérification à une température  $T$  donnée est  $K=4$ .

- 1/Ecrire l'équation chimique de cette réaction.
- 2/Donner l'expression de la fonction des concentrations  $\pi$  relative à cette réaction et calculer sa valeur initiale.
- 3/Quelle est la réaction chimique possible spontanément ? Justifier.
- 4/Trouver la composition du mélange à l'équilibre.
- 5/On refait l'expérience précédente mais en partant initialement d'un mélange équimolaire contenant  $n_0$  l'acide éthanoïque et  $n_0$  l'éthanol :
  - a-Justifier que la réaction d'estérification est possible spontanément.
  - b-Etablir l'expression de la fonction des concentrations  $\pi$  en fonction de  $n_0$  et l'avancement  $x$  de la réaction.
  - c-Vérifier que la constante d'équilibre  $K$  peut s'écrire sous la forme  $K = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$ . Ou  $\tau_f$  désigne le taux d'avancement final de la réaction.

d-En déduire la valeur du taux d'avancement final  $\tau_f$  de cette réaction.

e-A un instant  $t_0$ , le dosage, par une méthode appropriée, de la quantité d'acide éthanoïque présent dans le mélange montrer que :  $n_{\text{Acide}}(t_0) = \frac{n_0}{2}$ . Le système est-il en équilibre à l'instant  $t_0$  ? Justifier la réponse.

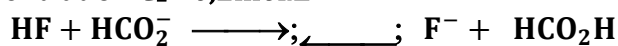
6/A la température  $T$ , on part d'un mélange non équimolaire tel que  $n'_0(\text{acide}) = \frac{n'_0(\text{alcool})}{2} = 8,3 \text{ mmol}$ , l'expérience montre que l'avancement final de cette réaction est  $x_f = 7,01 \text{ mmol}$ .

a-Donner l'expression de la fonction des concentrations  $\pi$  en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction.

b-En déduire sa valeur à l'équilibre dynamique. Conclure.

#### Exercice n°4:

A  $25^\circ\text{C}$ , on mélange dans un bécher, un volume  $V_1 = 60 \text{ mL}$  d'une solution de fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$  de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution de méthanoate de sodium  $\text{HCO}_2\text{Na}$  de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .



1/a-Donner l'expression de la fonction des concentrations  $\pi$  relative à la réaction précédente.

b-En déduire le sens d'évolution du système, à partir de l'état initial.

2/Déterminer les quantités de matière  $n_1$  et  $n_2$  respectivement de  $\text{HF}$  et de  $\text{HCO}_2\text{H}$ .

3/Montrer que la constante d'équilibre  $K$  relative à cette réaction s'écrit  $K = \frac{2\tau_f^2}{(3-2\tau_f)(1-\tau_f)}$ .

4/a-L'avancement final de la réaction vérifie l'équation :  $6,2\tau_f^2 - 20,5\tau_f + 12,3 = 0$ . Montre que  $K = 4,1$ .

b-Déterminer la valeur de  $\tau_f$ . Conclure.

c-Déterminer la composition de mélange à l'équilibre.

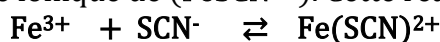
5/Le système considéré à l'état d'équilibre ; on ajoute au mélange un volume  $V' = 2 \text{ mL}$  de solution d'acide méthanoïque  $\text{HCO}_2\text{H}$  de concentration molaire  $C' = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

a-Préciser en justifiant le sens de l'évolution du système.

b-Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

#### Exercice n°5:

A une température constante, on mélange à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 60 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure de fer III ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution de thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ) de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  réagissent avec les ions  $\text{SCN}^-$  pour donner un complexe ionique de ( $\text{FeSCN}^{2+}$ ). Cette réaction est modélisée par l'équation :



1/a-Calculer les quantités de matières initiales des réactifs  $n_{01}$  d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et  $n_{02}$  d'ions  $\text{SCN}^-$ .

b-Dresser le tableau descriptif de ce système chimique en avancement  $x$ .

2/A l'équilibre chimique, on constate que la quantité de matière d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est égale à celle des ions  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ .

a-Calculer l'avancement final  $x_f$  de ce système réactionnel. En déduire son taux d'avancement final  $\tau_f$ .

b-Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction, dans le sens direct, en fonction de  $n_{01}$ ,  $n_{02}$ ,  $x_f$ ,  $V_1$  et  $V_2$ . Calculer sa valeur.

3/On prendra :  $K = 100$ .

On donne : masse molaire de  $\text{KSCN}$  est  $M_{\text{KSCN}} = 97 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On partage le système obtenu à l'équilibre chimique en deux parties égales (A) et (B).

a-Dans la partie (A), on ajoute un volume  $V_e = 50 \text{ mL}$  d'eau distillée, on obtient un système ( $S'$ ).

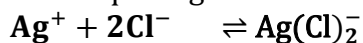
a1- Le système ( $S'$ ) obtenu, est-il en équilibre chimique ? Si non dans quel sens évolue-t-il spontanément ?

a2- Déterminer la composition de ce système lorsque le nouvel état d'équilibre s'établit.

b-Dans la partie (B), on fait dissoudre  $97 \text{ mg}$  de  $\text{KSCN}$  sans variation de volume de solution, on obtient un système ( $S''$ ). Déterminer la concentration molaire des ions  $\text{SCN}^-$  présent dans le système ( $S''$ ) lorsque l'équilibre chimique est atteint.

### Exercice n°6:

A une température  $T$ , on mélange à un instant de date  $t=0$ , un volume  $V_1=200\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration molaire  $C_1$ , et un volume  $V_2=300\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  de concentration molaire  $C_2$ . Les ions  $\text{Ag}^+$  réagissent avec les ions  $\text{Cl}^-$ , pour donner le complexe ionique argento-chlorure d'argent  $\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$  selon l'équation :



1/a-Exprimer la concentration molaire initial  $[\text{Ag}^+]_0=C'_1$  en fonction de  $C_1$ ,  $V_1$  et  $V_2$ , et la concentration molaire initial  $[\text{Cl}^-]_0=C'_2$  en fonction de  $C_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .

b-Compléter le tableau descriptif d'évolution du système chimique, en utilisant l'avancement volumique  $y$  de la réaction.

Equation de la réaction		$\text{Ag}^+$	$+ 2\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$
Etat	Avancement volumique ( $\text{mol.L}^{-1}$ )				
Initial $t=0$					
Intermédiaire $t$					
Final $t_f$					

2/A l'équilibre chimique dynamique,  $[\text{Cl}^-]_f=[\text{Ag}^+]_f$ .

a-Exprimer l'avancement volumique final  $y_f$  en fonction de  $C'_1$  et  $C'_2$ .

b-Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de cette réaction. Sachant que  $C'_2 = \frac{3}{2} C'_1$ .

3/A l'état final la concentration molaire en ion  $\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$  est  $[\text{Ag}(\text{Cl})_2^-]_f = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ , déterminer :

a-Les concentrations molaires  $C'_1$  et  $C'_2$ . En déduire  $C_1$  et  $C_2$ .

b-La composition du mélange à l'équilibre.

4/a-Montrer que la constante d'équilibre  $K$  s'écrit :  $K = \frac{100\tau_f}{3(4-3\tau_f).(1-\tau_f)^2}$ .

b-Calculer la constante d'équilibre  $K$ .

5/A la même température  $T$  on mélange  $0,05\text{mol}$  de  $\text{Ag}^+$ ,  $0,09\text{mol}$  de  $\text{Cl}^-$  et  $0,1\text{mol}$  de  $\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$ .

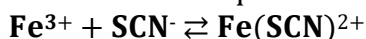
Le volume total de système est  $V_t=0,5\text{L}$

a-Exprimer et calculer la fonction des concentrations  $\pi$

b-Quel est le sens de l'évolution spontanée de système.

### Exercice n°7:

A  $25^\circ\text{C}$  les ions ferriques réagissent avec les ions thiocyanates  $\text{SCN}^-$  pour donner les ions thiocyanatofer(II)  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Cette réaction chimique est modélisée par l'équation :



A une température constante et à l'instant de date  $t=0$  pris comme origine des temps, on mélange un volume  $V_1=20\text{mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate de fer(II)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de concentration molaire  $C_1=0,3\text{mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2=40\text{mL}$  d'une solution de thiocyanate de potassium  $\text{KSCN}$  de concentration molaire  $C_2=0,15\text{mol.L}^{-1}$ . On obtient alors un système ( $S$ ) de volume total  $V = V_1+V_2$ .

Par une méthode appropriée, on détermine la quantité d'ions complexe  $n_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}}$  dans le système ( $S$ ) à l'équilibre chimique, on obtient  $n_{(\text{Fe}(\text{SCN})^{2+})_{eq}}=4,4.10^{-3}\text{mol}$

1/a-Vérifier que les quantités de matière en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SCN}^-$  dans le système ( $S$ ) à l'instant  $t=0$  ont la même valeur  $n_0$  que l'on calculera.

b-Montrer que la constante d'équilibre  $K$  relative à l'équation de cette réaction est :  $K = \frac{V.\tau_f}{n_0(1-\tau_f)^2}$ , ou  $\tau_f$  représente son taux d'avancement final. Calculer la valeur de  $K$ .

2/On répartit équitablement le système ( $S$ ) obtenu à l'équilibre dans deux fioles jaugées ( $F_1$ ) et ( $F_2$ ) dont la contenance de chacune est de  $100\text{mL}$ .

a-Dans la fiole ( $F_1$ ), on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on obtient un système ( $S_1$ ).

- Préciser en le justifiant le sens d'évolution du système ( $S_1$ ) avant d'atteindre l'équilibre chimique.

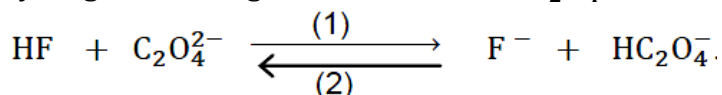
- Déterminer la composition molaire de ( $S_1$ ) en ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$  et  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  à l'équilibre chimique.

b-Dans la fiole (**F**<sub>2</sub>) on ajoute une faible quantité de nitrate de fer (III), sans variation sensible de volume du mélange réactionnel, on obtient alors un système (**S**<sub>2</sub>).

- Préciser, en le justifiant, le sens d'évolution du système (**S**<sub>2</sub>) avant d'atteindre l'équilibre chimique.

#### Exercice n°8:

Le fluorure d'hydrogène **HF** réagit avec l'ion oxalate **C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>** suivant la réaction chimique d'équation :



A une température **T**<sub>1</sub> et à volume **V** constant, on réalise en milieu aqueux un mélange homogène et équimolaire constitué de 4.10<sup>-2</sup>mol de chaque réactif.

Soit **x<sub>f</sub>** l'avancement final de la réaction.

1/a-Exprimer la constante d'équilibre **K**<sub>1</sub> de la réaction directe en fonction de **x<sub>f</sub>**.

b-A l'équilibre dynamique le nombre de mole de fluorure d'hydrogène **HF** est **3,04.10<sup>-2</sup>mol**. Calculer la valeur de **K**<sub>1</sub>. En déduire la valeur de **K'**<sub>1</sub> de la réaction inverse.

2/On réalise un mélange initial contenant **5.10<sup>-2</sup>mol** de **HF**, **5.10<sup>-2</sup>mol** de **C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>**, **3.10<sup>-2</sup>mol** de **F<sup>-</sup>** et **3.10<sup>-2</sup>mol** de **HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>**.

a-Enoncer la loi d'action de masse.

b-Le système est-il en état d'équilibre ? Si non dans quel sens va évoluer.

3/On refait l'expérience de départ à une température **T**<sub>2</sub>, le système aboutit à un nouvel état d'équilibre caractérisé par une constante d'équilibre **K**<sub>2</sub>=**0,04**.

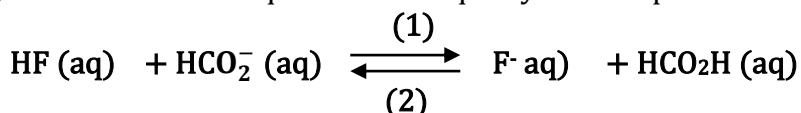
a-Comparer **K**<sub>1</sub> et **K**<sub>2</sub>. Dire si cette variation de température favorise la réaction directe ou inverse.

b-L'équilibre dynamique étant à la température **T**<sub>2</sub> on ajoute au milieu réactionnel **3.10<sup>-3</sup>mol** de **HF**, déduire le sens d'évolution spontané du système.

#### Exercice n°9:

A **25°C**, on mélange dans un bécher, un volume **V**<sub>1</sub> = **60mL** d'une solution de fluorure d'hydrogène **HF** de concentration **C**<sub>1</sub> = **0,2mol. L<sup>-1</sup>** et un volume **V**<sub>2</sub> = **40mL** d'une solution de méthanoate de sodium **HCO<sub>2</sub>Na** de concentration **C**<sub>2</sub> = **0,2mol. L<sup>-1</sup>**.

Le système aboutit à l'équilibre chimique symbolisé par :



1/a-Déterminer la concentration initiale du mélange en **HF** et en **HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>**

b-Donner l'expression de la fonction **π** relative à la réaction (1).

c-En déduire le sens d'évolution du système, à partir de l'état initial.

2/a-Déterminer l'avancement volumique maximal **y<sub>m</sub>** de la réaction (1) et préciser en le justifiant, le réactif limitant.

b-Déterminer la constante d'équilibre **K** sachant que l'avancement volumique de la réaction (1) à l'équilibre est **y<sub>f</sub> = 6,3.10<sup>-2</sup>mol. L<sup>-1</sup>**.

3/Le système considérée est à l'état d'équilibre ; on ajoute au mélange un volume **V**'<sub>1</sub> = **2mL** de la solution de fluorure d'hydrogène **HF**.

a-Préciser en le justifiant, le sens d'évolution du système.

b-Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre.