BURHAN

Évolution spontanée d'un système chimique : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/evolution-spontanee-d-un-systeme-chimique/exercices/examen

Chapitre	Palier	Exercices
Évolution spontanée d'un système chimique	Niveau examen	5

Exercice 1 5 pts

Mélanges tampons : prévoir puis contrôler le sens

Un laboratoire de contrôle prépare des mélanges tampons à partir d'acide éthanoïque, d'ammoniac, d'éthanoate de sodium et de chlorure d'ammonium. La réaction mise en jeu est :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}76$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : mélange de quatre solutions

On mélange les quatre solutions du tableau ; chacune ne contient que l'espèce indiquée.

Solution	Espèce	Concentration ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Volume (mL)
S_1	$\mathrm{CH_3COOH}$	$5{,}0\times10^{-3}$	$10{,}0$
S_2	$\mathrm{NH_3}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0$
S_3	$\mathrm{CH_3COO^-}$	$2{,}0\times10^{-1}$	$25{,}0$
S_4	$\mathrm{NH_4^+}$	$1{,}0\times10^{-1}$	$60{,}0$

Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r associé à l'équation.

INDICE

Toutes les espèces de l'équation sont dissoutes dans l'eau.

CORRIGÉ

Les quatre espèces de l'équation sont dissoutes :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]\cdot[\mathrm{NH_4^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]\cdot[\mathrm{NH_3}]}$$

Les ions éthanoate et ammonium, produits de l'équation, sont au numérateur du quotient.

2. 0,5 pts

Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.

INDICE

Utiliser les pKA des deux couples mis en jeu.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,9{,}25-4{,}76} \\ &= 10^{4{,}49} \\ &= 3{,}1\times10^{4} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre vaut $3{,}1\times10^{4}$.

3. 1 pts

Calculer les concentrations initiales des quatre espèces dans le mélange, puis le quotient initial $Q_{r,i}$.

INDICE

Le volume du mélange est la somme des quatre volumes.

CORRIGÉ

Concentrations. $V = 100{,}0\,\text{mL}$.

$$\begin{aligned}[\text{CH}_3\text{COOH}]_i &= \frac{C_1 V_1}{V} \\ &= \frac{5{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0}{100{,}0} \\ &= 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

De même : $[\text{NH}_3]_i = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_4^+]_i = 6{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Quotient initial.

$$\begin{aligned}Q_{r,i} &= \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 6{,}0 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-4} \times 1{,}0 \times 10^{-4}} \\ &= 6{,}0 \times 10^{4}\end{aligned}$$

Le quotient initial du mélange vaut $6{,}0 \times 10^{4}$.

4. 0,5 pts

Dans quel sens ce mélange évolue-t-il spontanément ? Quelles espèces se forment ?

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante.

CORRIGÉ

$Q_{r,i} = 6{,}0 \times 10^{4}$ et $K = 3{,}1 \times 10^{4}$:

$$Q_{r,i} > K$$

Le mélange évolue dans le sens inverse : les ions éthanoate et ammonium réagissent, et il se forme de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac.

5. 0,5 pts

Comment varie Q_r pendant cette évolution ? Quelle est sa valeur dans l'état final ?

INDICE

Relier le sens d'évolution au sens de variation du quotient.

CORRIGÉ

Dans le sens inverse, les produits de l'équation sont consommés : Q_r diminue à partir de $6{,}0 \times 10^4$.

$$Q_{r,\text{éq}} = K = 3{,}1 \times 10^4$$

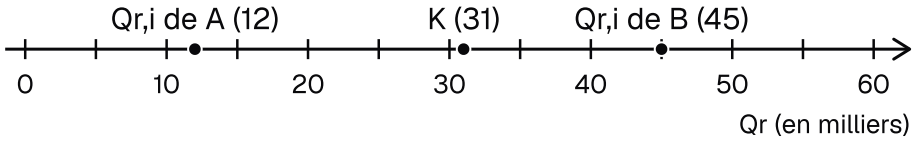
Le quotient décroît donc jusqu'à la constante d'équilibre, valeur qu'il garde dans l'état final.

6. 0,5 pts

Partie 2 : lecture d'un axe et contrôle par le pH

Le document place, en milliers, la constante $K = 3{,}1 \times 10^4$ et les quotients initiaux de deux autres mélanges A et B.

Prévoir le sens d'évolution de chacun des mélanges A et B.



Axe des valeurs de Qr, en milliers, pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'ammoniac : constante K et quotients initiaux des mélanges A et B.

INDICE

Situer chaque point par rapport à celui de K sur l'axe.

CORRIGÉ

Sur l'axe, $Q_{r,i}(\text{A}) = 12 \times 10^3$ est à gauche de K : $Q_{r,i}(\text{A}) < K$, le mélange A évolue dans le sens direct.

$Q_{r,i}(\text{B}) = 45 \times 10^3$ est à droite de K : $Q_{r,i}(\text{B}) > K$, le mélange B évolue dans le sens inverse.

A forme des ions éthanoate et ammonium, tandis que B forme de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac.

7. 0,5 pts

Proposer un protocole pour vérifier, à l'aide d'un pH-mètre, le sens d'évolution du mélange B.

INDICE

Une mesure de pH donne le rapport des deux formes d'un couple ; il faut une valeur de départ à laquelle comparer.

CORRIGÉ

- calculer, à partir de la composition de B, le rapport initial des concentrations de l'ammoniac et de l'ion ammonium ;
- étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampons, rincer la sonde, puis la plonger dans le mélange B agité ;
- relever le pH quand la valeur est stable, et en déduire le rapport final avec le pKA du couple.

Si le rapport final est supérieur au rapport initial, l'ammoniac s'est formé et le sens inverse est confirmé.

8. 1 pts

Le mélange B contient initialement $[\mathrm{NH_3}]_i = 2{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_4^+}]_i = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Quand il n'évolue plus, le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 6{,}23$. Exploiter cette mesure.

INDICE

Quelle grandeur du couple de l'ion ammonium le pH-mètre permet-il d'atteindre ?

CORRIGÉ

$$r_i = \frac{[\mathrm{NH_3}]_i}{[\mathrm{NH_4^+}]_i} = 6{,}7 \times 10^{-4}$$

$$r_f = 10^{\,6{,}23-9{,}25} = 9{,}5 \times 10^{-4}$$

Le rapport a augmenté : de l'ammoniac s'est formé à partir des ions ammonium, ce qui confirme le sens inverse prévu pour le mélange B.

Exercice 2 5 pts

Éthanoate et ammonium : avancement très faible

On étudie, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction des ions éthanoate avec les ions ammonium :

$$\mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} + \mathrm{NH^+_{4\,(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COOH_{(aq)}} + \mathrm{NH_{3\,(aq)}}$$

Données : $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}76$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : avancement d'un mélange équimolaire

On mélange $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium à $2{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium de même concentration. Au départ, l'acide éthanoïque et l'ammoniac sont absents.

Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.

INDICE

Repérer l'acide qui cède son proton et la base qui le capte.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,4{,}76-9{,}25} \\ &= 10^{-4{,}49} \\ &= 3{,}2\times10^{-5} \end{aligned}$$

La constante vaut $3{,}2\times10^{-5}$, très inférieure à 1.

2. 0,5 pts

Donner $Q_{r,i}$ et le sens d'évolution spontanée du mélange.

INDICE

Les produits de l'équation sont-ils présents au départ ?

CORRIGÉ

Aucun produit de l'équation n'est présent au départ :

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le mélange évolue dans le sens direct : il se forme de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac.

3. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement en μmol et vérifier que $Q_r = \dfrac{x^2}{(1\,000 - x)^2}$, avec x en μmol.

INDICE

Le volume du mélange se simplifie dans le quotient, car il y a autant d'espèces au numérateur qu'au dénominateur.

CORRIGÉ

Chaque réactif est apporté à raison de $2{,}0 \times 10^{-2} \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, soit $1\,000\,\mu\text{mol}$.

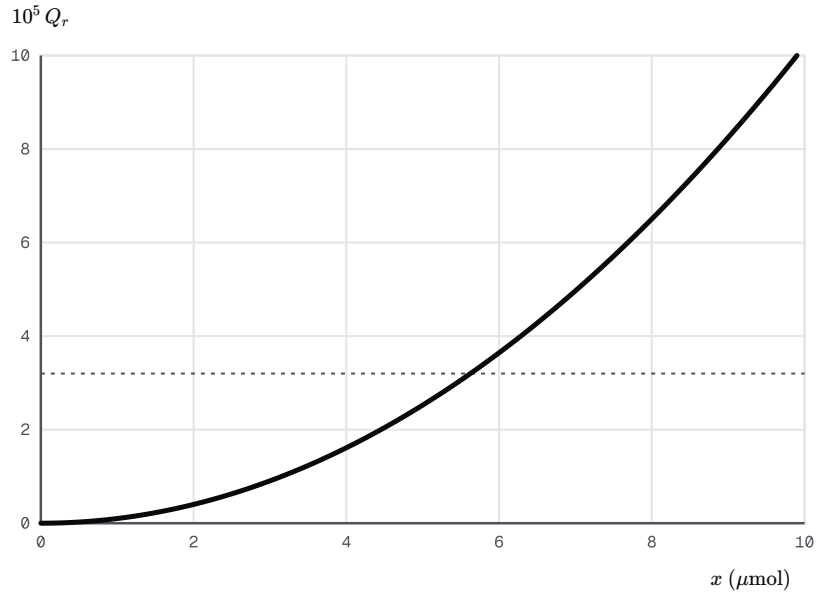
État	CH_3COO^-	NH_4^+	CH_3COOH	NH_3
initial	$1\,000$	$1\,000$	0	0
en cours	$1\,000 - x$	$1\,000 - x$	x	x

$$Q_r = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1\,000 - x}{V} \cdot \frac{1\,000 - x}{V}} = \frac{x^2}{(1\,000 - x)^2}$$

Le volume se simplifie, et le quotient ne dépend que de l'avancement.

4. `0,75 pts`

Le document représente $10^5\,Q_r$ en fonction de x, avec la droite d'ordonnée $10^5\,K$. Lire l'avancement final $x_{\text{éq}}$, puis calculer le taux d'avancement final τ.



Valeur de 10⁵ Qr en fonction de l'avancement x (en micromoles) pour le mélange de 1,0 mmol d'ions éthanoate et de 1,0 mmol d'ions ammonium ; droite horizontale d'ordonnée 10⁵ K = 3,2.

INDICE

L'évolution cesse quand le quotient atteint la constante ; l'avancement maximal est fixé par les quantités apportées.

CORRIGÉ

La courbe coupe la droite pour $x_{\text{éq}} \approx 5{,}6\,\mu\text{mol}$. Les deux réactifs étant apportés à $1\,000\,\mu\text{mol}$, $x_{\max} = 1\,000\,\mu\text{mol}$.

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}} \\ &= \frac{5{,}6}{1\,000} \\ &= 5{,}6 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

Le taux d'avancement final vaut environ $0{,}56\,\%$: la transformation est très limitée.

5. 0,75 pts

Comment varie Q_r au cours de l'évolution ? Expliquer pourquoi l'état final est atteint quand $Q_r = K$.

INDICE

Regarder le sens de variation de la courbe et le critère d'évolution.

CORRIGÉ

La courbe est croissante : dans le sens direct, Q_r augmente à partir de 0.

Tant que le quotient reste inférieur à K, le critère impose de poursuivre dans le sens direct ; quand il atteint K, le système est à l'équilibre et n'évolue plus.

6. 0,5 pts

Partie 2 : mélange contenant les quatre espèces

Un second mélange contient, avant évolution : $[\mathrm{CH_3COO^-}]_i = 1{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_4^+}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{CH_3COOH}]_i = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_3}]_i = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La constante de l'équation vaut $K = 3{,}2 \times 10^{-5}$.

Calculer $Q_{r,i}$ et prévoir le sens d'évolution.

INDICE

Les produits de l'équation sont l'acide éthanoïque et l'ammoniac.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{CH_3COOH}] \cdot [\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{CH_3COO^-}] \cdot [\mathrm{NH_4^+}]} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-3}}{1{,}5 \times 10^{-2} \times 1{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 1{,}3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} > K$, le mélange évolue dans le sens inverse : l'acide éthanoïque et l'ammoniac sont consommés.

7. 0,5 pts

Proposer un protocole permettant de contrôler ce sens à l'aide d'un pH-mètre.

INDICE

Choisir un couple dont on connaît le rapport initial des concentrations.

CORRIGÉ

- étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampons ;
- plonger la sonde rincée dans le mélange agité et attendre une valeur stable ;
- calculer, avec le pKA de l'acide éthanoïque, le rapport final des concentrations de l'ion éthanoate et de l'acide, et le comparer au rapport initial.

Une hausse de ce rapport traduirait la formation d'ions éthanoate, donc le sens inverse.

8. `0,75 pts`

Quand le mélange n'évolue plus, le pH mesuré vaut $8{,}21$. Exploiter cette mesure et conclure.

INDICE

Quelle information sur le couple de l'acide éthanoïque le pH mesuré apporte-t-il ?

CORRIGÉ

Avant l'évolution, $\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]_i}{[\mathrm{CH_3COOH}]_i} = 15$.

$$\begin{aligned} r_f &= 10^{\,8{,}21-4{,}76} \\ &= 10^{3{,}45} \\ &= 2{,}8 \times 10^{3} \end{aligned}$$

Le rapport a fortement augmenté : des ions éthanoate se sont formés, ce qui confirme le sens inverse prévu pour ce mélange.

Exercice 3 5 pts

Fer(II) et argent : courbe de Qr et équation inverse

Les ions fer(II) et les ions argent réagissent selon :

$$\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Ag^{+}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}} + \mathrm{Ag_{(s)}}$$

de constante $K = 3{,}2$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. L'argent formé apparaît comme un fin dépôt gris. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,75 pts

Partie 1 : courbe du quotient pour un mélange sans ions fer(III)

On mélange $25{,}0\,\mathrm{mL}$ de sulfate de fer(II) à $4{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $25{,}0\,\mathrm{mL}$ de nitrate d'argent de même concentration.

Écrire l'expression de Q_r, donner $Q_{r,i}$ et prévoir le sens de l'évolution.

INDICE

L'argent solide n'apparaît pas dans le quotient ; regarder si des ions fer(III) sont présents au départ.

CORRIGÉ

L'argent solide est exclu du quotient :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]\cdot[\mathrm{Ag^{+}}]}$$

Aucun ion fer(III) n'est présent au départ : $Q_{r,i} = 0 < K$.

Le système évolue dans le sens direct : il se forme des ions fer(III) et un dépôt d'argent.

2. `0,75 pts`

Dresser le tableau d'avancement en μmol et vérifier que $Q_r = \dfrac{5{,}0 \times 10^{4}\, x}{(1\,000 - x)^2}$, avec x en μmol.

INDICE

Chaque quantité en micromoles, divisée par le volume du mélange, donne une concentration ; le volume ne se simplifie pas ici.

CORRIGÉ

Chaque réactif est apporté à raison de $4{,}0 \times 10^{-2} \times 25{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, soit $1\,000\,\mu\text{mol}$, dans $V = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{L}$.

État	Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}	Ag
initial	$1\,000$	$1\,000$	0	0
en cours	$1\,000 - x$	$1\,000 - x$	x	x

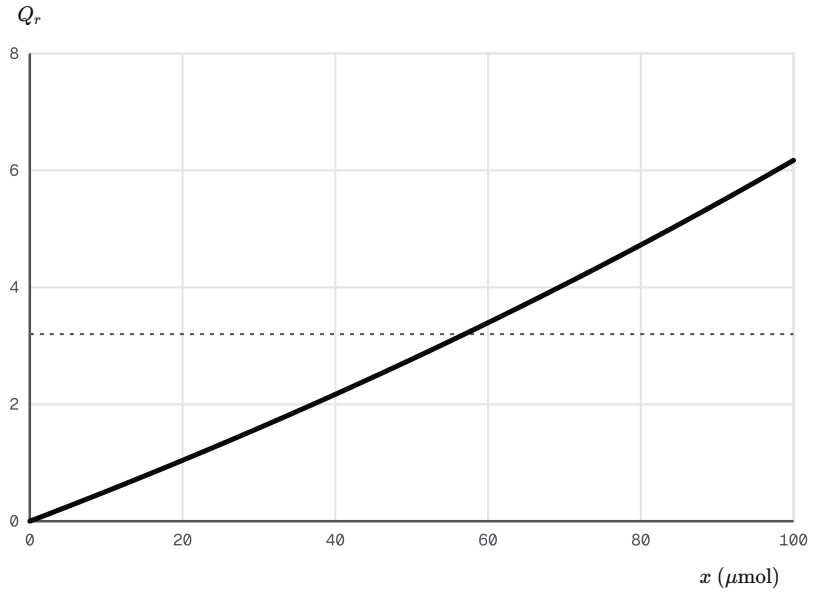
Une quantité n en μmol correspond à $\dfrac{n \times 10^{-6}}{5{,}00 \times 10^{-2}} = 2{,}0 \times 10^{-5}\, n\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{2{,}0 \times 10^{-5}\, x}{(2{,}0 \times 10^{-5})^2\,(1\,000 - x)^2} \\ &= \frac{5{,}0 \times 10^{4}\, x}{(1\,000 - x)^2} \end{aligned}$$

Le quotient est nul au départ puis croît avec l'avancement.

3. 0,75 pts

Le document représente Q_r en fonction de x et la droite d'ordonnée K. Lire l'avancement final $x_{\text{éq}}$ et calculer le taux d'avancement final τ.



Quotient de réaction Qr en fonction de l'avancement x (en micromoles) pour le mélange de 1,0 mmol d'ions fer(II) et de 1,0 mmol d'ions argent dans 50,0 mL ; droite horizontale d'ordonnée K = 3,2.

INDICE

Chercher l'abscisse du point commun à la courbe et à la droite.

CORRIGÉ

La courbe coupe la droite pour $x_{\text{éq}} \approx 57\,\mu\text{mol}$; $x_{\max} = 1\,000\,\mu\text{mol}$.

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{57}{1\,000} \\ &= 5{,}7 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Environ 6 % des ions fer(II) et argent réagissent : la transformation est limitée.

4. 0,5 pts

Expliquer pourquoi l'évolution s'arrête à cet avancement alors que les réactifs ne sont pas épuisés.

INDICE

Relier la fin de l'évolution à la valeur du quotient.

CORRIGÉ

À cet avancement, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : le système a atteint l'équilibre, et le critère ne prévoit plus aucune évolution, bien qu'il reste des ions fer(II) et argent.

5. 0,5 pts

Partie 2 : argent métallique et ions fer(III)

On écrit l'équation en sens inverse :

$$\mathrm{Fe}^{3+}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{Ag}_{(\mathrm{s})} \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{Ag}^{+}_{(\mathrm{aq})}$$

La constante de l'équation de départ vaut $K = 3{,}2$. Calculer la constante K' de cette nouvelle écriture.

INDICE

Que devient la constante quand on échange les deux membres de l'équation ?

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K' &= \frac{1}{K} \\ &= \frac{1}{3{,}2} \\ &= 0{,}31 \end{aligned}$$

La constante de l'équation écrite en sens inverse vaut $0{,}31$.

6. 0,5 pts

On ajoute de la poudre d'argent à une solution de nitrate de fer(III) qui ne contient ni ions argent ni ions fer(II). Prévoir le sens d'évolution.

INDICE

Regarder quelles espèces du numérateur du nouveau quotient sont présentes au départ.

CORRIGÉ

Le nouveau quotient a pour numérateur les ions fer(II) et argent :

$$Q'_r = \frac{[\mathrm{Fe}^{2+}] \cdot [\mathrm{Ag}^{+}]}{[\mathrm{Fe}^{3+}]}$$

Les ions fer(II) et argent sont absents : $Q'_{r,i} = 0 < K'$.

Le système évolue dans le sens direct de cette écriture : l'argent est oxydé par les ions fer(III), et des ions argent passent en solution.

7. 0,5 pts

Proposer une expérience simple qui mettrait en évidence les ions argent formés.

INDICE

Quel réactif caractérise les ions argent en solution ?

CORRIGÉ

- filtrer une partie du mélange pour retirer la poudre d'argent ;
- ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium.

L'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent, qui noircit à la lumière, montrerait la présence d'ions argent, donc l'oxydation de l'argent.

8. 0,75 pts

Synthèse. Un autre mélange contient de la poudre d'argent et $[\mathrm{Fe^{3+}}]_i = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{Fe^{2+}}]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{Ag^{+}}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Prévoir son sens d'évolution avec l'écriture inverse, puis le retrouver avec l'équation des ions fer(II) et argent écrite dans le sens de départ. Conclure en reliant les deux écritures au critère d'évolution spontanée.

INDICE

Calculer le quotient de chaque écriture et le comparer à la constante de la même écriture.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q'_{r,i} &= \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 2{,}0 \times 10^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-1}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Comme $Q'_{r,i} < K' = 0{,}31$, le mélange évolue dans le sens direct de l'écriture inverse : l'argent se dissout.

Pour l'écriture de départ, $Q_{r,i} = \dfrac{1}{Q'_{r,i}} = 1{,}0 \times 10^{2} > K = 3{,}2$: sens inverse.

Les deux écritures conduisent à la même conclusion : la poudre d'argent est oxydée par les ions fer(III).

Exercice 4 5 pts

Triiodure : axe des Qr et suivi par absorbance

Le diiode est peu soluble dans l'eau ; en présence d'ions iodure, il forme des ions triiodure :

$$\mathrm{I_{2\,(aq)} + I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I^-_{3\,(aq)}}$$

de constante $K = 7{,}0 \times 10^{2}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : sens d'évolution de trois mélanges

Un mélange M contient, avant évolution : $[\mathrm{I_2}]_i = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{I^-}]_i = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{I_3^-}]_i = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Écrire l'expression de Q_r et calculer $Q_{r,i}$ pour M.

INDICE

Le seul produit de l'équation est l'ion triiodure.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{I_3^-}]}{[\mathrm{I_2}]\cdot[\mathrm{I^-}]} \\ &= \frac{2{,}0 \times 10^{-3}}{4{,}0 \times 10^{-4} \times 5{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{3} \end{aligned}$$

Le quotient initial du mélange M vaut $1{,}0 \times 10^{3}$.

2. 0,5 pts

Prévoir le sens d'évolution de M et nommer les espèces qui se forment.

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante.

CORRIGÉ

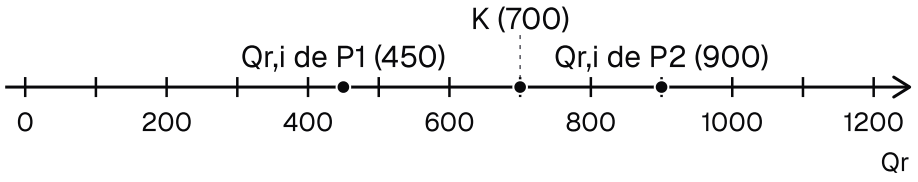
$Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^{3}$ et $K = 7{,}0 \times 10^{2}$:

$$Q_{r,i} > K$$

Le mélange M évolue dans le sens inverse : des ions triiodure se dissocient, et il se forme du diiode et des ions iodure.

3. 0,5 pts

Le document place sur l'axe des valeurs de Q_r la constante K et les quotients initiaux de deux mélanges P_1 et P_2. Prévoir le sens d'évolution de chacun.



Axe des valeurs de Qr pour la formation des ions triiodure : constante K et quotients initiaux des mélanges P1 et P2.

INDICE

Situer chaque point par rapport à celui de K.

CORRIGÉ

$Q_{r,i}(P_1) = 450$ est à gauche de K : P_1 évolue dans le sens direct et forme des ions triiodure.

$Q_{r,i}(P_2) = 900$ est à droite de K : P_2 évolue dans le sens inverse.

Seul P_1 forme donc des ions triiodure ; P_2, comme M, en consomme.

4. 0,5 pts

Un élève affirme que P_2, dont le quotient initial est plus proche de K que celui de M, atteindra son état final plus vite. Discuter cette affirmation.

INDICE

Se demander ce que le critère d'évolution permet de prévoir, et ce qu'il ne permet pas de prévoir.

CORRIGÉ

Le critère compare le quotient initial à K et donne le sens de l'évolution, mais rien sur sa durée. L'affirmation de l'élève ne peut donc pas se déduire de la position des quotients sur l'axe : seule une étude de la vitesse le dirait.

5. 0,5 pts

Partie 2 : suivi spectrophotométrique

On prépare un mélange, de volume constant, contenant $[\mathrm{I_2}]_i = 8{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{I^-}]_i = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, sans ions triiodure. À la longueur d'onde choisie, seuls les ions triiodure absorbent : $A = k\,[\mathrm{I_3^-}]$, avec $k = 1{,}00 \times 10^{3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$. La constante vaut $K = 7{,}0 \times 10^{2}$.

Prévoir le sens d'évolution spontanée du mélange.

INDICE

Le produit de l'équation est-il présent au départ ?

CORRIGÉ

L'ion triiodure est absent au départ :

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le mélange évolue dans le sens direct : des ions triiodure se forment, et l'absorbance doit augmenter.

6. 0,75 pts

Indiquer comment régler le spectrophotomètre et mesurer l'absorbance du mélange.

INDICE

Penser à la longueur d'onde, à la référence du zéro et au moment de la lecture.

CORRIGÉ

- régler la longueur d'onde sur celle où seuls les ions triiodure absorbent ;
- faire le zéro d'absorbance avec une cuve remplie d'eau distillée ;
- remplir une cuve propre avec le mélange et relever l'absorbance jusqu'à ce qu'elle ne varie plus.

La valeur stable obtenue est l'absorbance de l'état final.

7. 1 pts

L'absorbance se stabilise à $A_f = 0{,}694$. Dresser un tableau d'avancement en concentrations, puis calculer les concentrations finales des trois espèces.

INDICE

Quelle espèce l'absorbance mesurée permet-elle de doser ?

CORRIGÉ

Le volume étant constant, on note y l'avancement volumique, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

État	$\mathrm{I_2}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{I_3^-}$
initial	$8{,}00 \times 10^{-4}$	$1{,}00 \times 10^{-2}$	0
final	$8{,}00 \times 10^{-4} - y_f$	$1{,}00 \times 10^{-2} - y_f$	y_f

$$\begin{aligned} y_f &= \frac{A_f}{k} \\ &= \frac{0{,}694}{1{,}00 \times 10^{3}} \\ &= 6{,}94 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

Donc $[\mathrm{I_3^-}]_f = 6{,}94 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{I_2}]_f = 1{,}06 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{I^-}]_f = 9{,}31 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Le diiode, réactif limitant, est presque entièrement consommé dans l'état final.

8. 0,75 pts

Calculer le quotient de réaction dans l'état final et conclure.

INDICE

Comparer le quotient final à la constante donnée.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,f} &= \frac{6{,}94 \times 10^{-4}}{1{,}06 \times 10^{-4} \times 9{,}31 \times 10^{-3}} \\ &\approx 7{,}0 \times 10^{2} \end{aligned}$$

Le quotient final est égal à K : l'absorbance a cessé de varier parce que le système a atteint l'état d'équilibre.

Exercice 5 5 pts

Bain de gravure : efficacité et contrôle par pesée

Pour graver un circuit imprimé, on dissout le cuivre non protégé dans une solution de chlorure de fer(III). La transformation a pour équation :

$$\mathrm{Cu_{(s)} + 2\,Fe^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Fe^{2+}_{(aq)}}$$

de constante $K = 4 \times 10^{14}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Donnée : $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : bain usagé

Le tableau donne la composition d'un bain neuf et celle du même bain après usage, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Bain	$[\mathrm{Fe^{3+}}]$	$[\mathrm{Fe^{2+}}]$	$[\mathrm{Cu^{2+}}]$
neuf	$1{,}40$	0	0
usagé	$2{,}0 \times 10^{-1}$	$1{,}20$	$6{,}00 \times 10^{-1}$

Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r.

INDICE

Le cuivre métallique est un solide.

CORRIGÉ

Le cuivre métallique est solide :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}] \cdot [\mathrm{Fe^{2+}}]^2}{[\mathrm{Fe^{3+}}]^2}$$

Le quotient ne contient que les trois ions dissous, chacun à la puissance de son coefficient.

2. 0,5 pts

Calculer la valeur de Q_r dans le bain usagé.

INDICE

Les concentrations des ions fer interviennent au carré.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{6{,}00 \times 10^{-1} \times (1{,}20)^2}{(2{,}0 \times 10^{-1})^2} \\ &= 22 \end{aligned}$$

Dans le bain usagé, le quotient de réaction vaut environ 22.

3. 0,5 pts

Le bain usagé peut-il encore dissoudre du cuivre ? Justifier.

INDICE

Traiter le bain usagé comme un nouvel état initial et appliquer le critère.

CORRIGÉ

$Q_r = 22$ et $K = 4 \times 10^{14}$:

$$Q_r < K$$

Le système évolue encore dans le sens direct : le bain usagé peut toujours dissoudre du cuivre, tant qu'il contient des ions fer(III).

4. 1 pts

À l'aide d'un tableau d'avancement pour $1{,}00\,\mathrm{L}$ de bain, calculer la masse de cuivre déjà dissoute.

INDICE

Repérer dans le tableau l'espèce dont la quantité suffit à fixer l'avancement.

CORRIGÉ

État	Cu	$\mathrm{Fe^{3+}}$	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{Fe^{2+}}$
initial	en excès	$1{,}40$	0	0
après usage	en excès	$1{,}40 - 2x$	x	$2x$

Quantités en mol. Avec $n(\mathrm{Cu^{2+}}) = 0{,}600\,\mathrm{mol}$: $x = 0{,}600\,\mathrm{mol}$, ce que confirment $2x = 1{,}20\,\mathrm{mol}$ d'ions fer(II) et $1{,}40 - 2x = 0{,}20\,\mathrm{mol}$ d'ions fer(III).

$$\begin{aligned} m &= x \cdot M(\mathrm{Cu}) \\ &= 0{,}600 \times 63{,}5 \\ &= 38{,}1\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Un litre de ce bain a déjà dissous environ 38 g de cuivre.

5. 0,5 pts

Quelle masse de cuivre ce litre de bain peut-il encore dissoudre ? Justifier l'hypothèse d'une transformation totale.

INDICE

Chercher le réactif qui limitera la suite de la transformation, et la valeur de la constante.

CORRIGÉ

La constante est immense : l'évolution se poursuit jusqu'à disparition quasi complète des ions fer(III). Les $0{,}20\,\mathrm{mol}$ restantes permettent un avancement supplémentaire $x' = 0{,}10\,\mathrm{mol}$.

$$\begin{aligned} m' &= x' \cdot M(\mathrm{Cu}) \\ &= 0{,}10 \times 63{,}5 \\ &= 6{,}4\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Le bain usagé ne peut plus dissoudre qu'environ $6{,}4\,\mathrm{g}$ de cuivre par litre : il est presque épuisé.

6. 0,5 pts

Partie 2 : contrôle d'un bain par pesée

Un échantillon de $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'un bain neuf contient des ions fer(III) à $5{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, sans ions cuivre(II) ni fer(II). On y plonge une plaque de cuivre en excès. La constante de l'équation vaut $K = 4 \times 10^{14}$.

Donner $Q_{r,i}$ et le sens d'évolution spontanée.

INDICE

Regarder les ions présents au départ.

CORRIGÉ

Ni les ions cuivre(II) ni les ions fer(II) ne sont présents au départ :

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le système évolue dans le sens direct : la plaque de cuivre est attaquée par les ions fer(III).

7. 0,5 pts

Proposer un protocole pour mesurer la masse de cuivre dissoute par l'échantillon.

INDICE

Penser à une mesure faite sur la plaque avant et après la transformation.

CORRIGÉ

- peser la plaque propre et sèche avec une balance au milligramme ;
- la plonger dans l'échantillon agité et attendre que la couleur de la solution ne change plus ;
- retirer la plaque, la rincer à l'eau distillée, la sécher, puis la peser de nouveau.

La différence des deux pesées donne la masse de cuivre passée en solution.

8. 1 pts

La plaque a perdu $0{,}794\ \text{g}$ quand plus rien n'évolue. Comparer l'avancement final à l'avancement maximal et conclure.

INDICE

La masse perdue donne la quantité de cuivre consommée ; l'avancement maximal est fixé par les ions fer(III).

CORRIGÉ

État	Cu	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
initial	en excès	$2{,}50\times10^{-2}$	0	0
final	en excès	$2{,}50\times10^{-2}-2x_f$	x_f	$2x_f$

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{\Delta m}{M(\text{Cu})} \\ &= \frac{0{,}794}{63{,}5} \\ &= 1{,}25\times10^{-2}\ \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{\max} &= \frac{n_i(\text{Fe}^{3+})}{2} \\ &= 1{,}25\times10^{-2}\ \text{mol} \end{aligned}$$

L'avancement final est égal à l'avancement maximal : la transformation est totale, comme le laissait prévoir une constante aussi grande.