BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Corrigé détaillé 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.

2. 0,5 pts

Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.

INDICE

Utiliser les pKA des deux couples mis en jeu.

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.

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.

5. 0,5 pts

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

INDICE

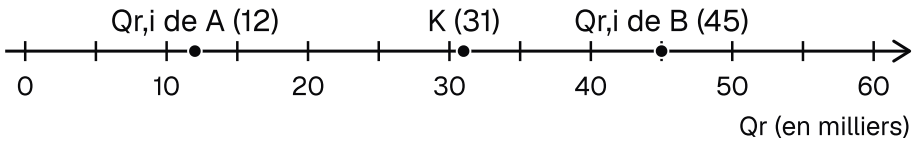
Relier le sens d'évolution au sens de variation du quotient.

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.

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.

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 ?

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.

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 ?

3. 0,75 pts

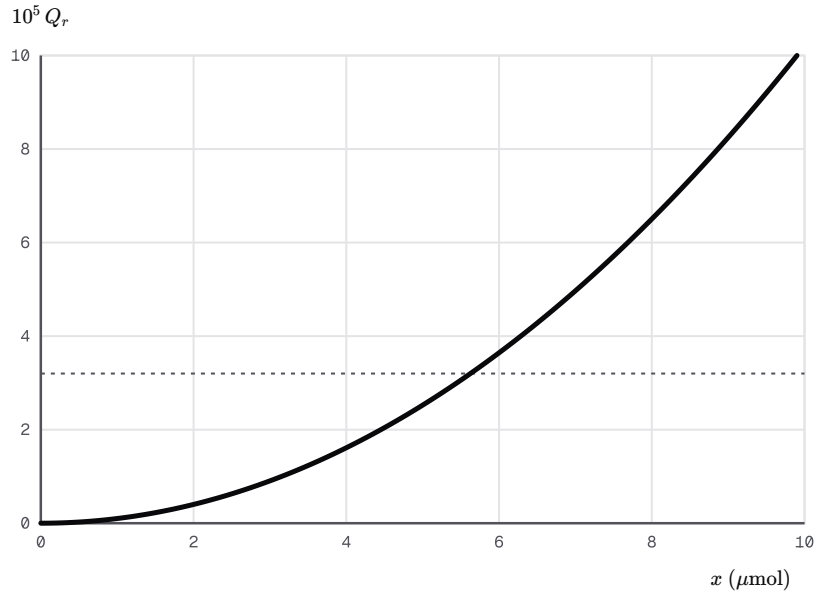
Dresser le tableau d'avancement en $\mu\mathrm{mol}$ et vérifier que $Q_r = \dfrac{x^2}{(1\,000-x)^2}$, avec x en $\mu\mathrm{mol}$.

INDICE

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

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.

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.

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.

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.

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 ?

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.

2. 0,75 pts

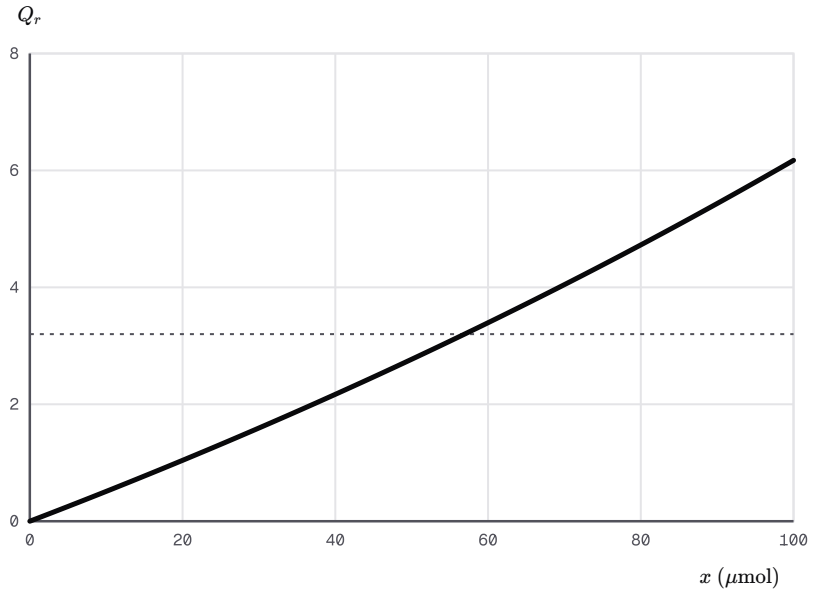
Dresser le tableau d'avancement en $\mu\mathrm{mol}$ et vérifier que $Q_r = \dfrac{5{,}0\times10^{4}\,x}{(1\,000-x)^{2}}$, avec x en $\mu\mathrm{mol}$.

INDICE

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

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.

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.

5. 0,5 pts

Partie 2 : argent métallique et ions fer(III)

On écrit l'équation en sens inverse :

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

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 ?

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.

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 ?

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.

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.

2. 0,5 pts

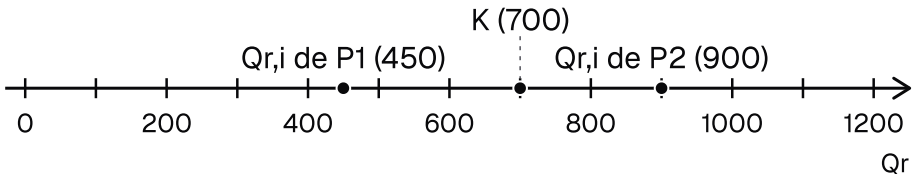
Prévoir le sens d'évolution de M et nommer les espèces qui se forment.

INDICE

Comparer le quotient initial à la constante.

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.

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.

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 ?

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.

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 ?

8. 0,75 pts

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

INDICE

Comparer le quotient final à la constante donnée.

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	$[Fe^{3+}]$	$[Fe^{2+}]$	$[Cu^{2+}]$
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.

2. 0,5 pts

Calculer la valeur de Q_r dans le bain usagé.

INDICE

Les concentrations des ions fer interviennent au carré.

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.

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.

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.

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 $5{,}00\times10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sans ions cuivre(II) ni fer(II). On y plonge une plaque de cuivre en excès. La constante de l'équation vaut $K=4\times10^{14}$.

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

INDICE

Regarder les ions présents au départ.

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.

8. 1 pts

La plaque a perdu $0{,}794\,\mathrm{g}$ 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).