

QCM

1. A et B; 2. A et C; 3. A et C; 4. B et C; 5. B; 6. B; 7. B et C; 8. A; 9. B et C; 10. B; 11. B.

1 Exercice

Préparer une suspension de sulfate de baryum

1. Sachant que $[Ba^{2+}]_i = [SO_4^{2-}]_i = 0$, le quotient de réaction à l'état initial est égal à :

$$Q_{r,i} = \frac{[Ba^{2+}]_i \times [SO_4^{2-}]_i}{(c^\circ)^2} = 0$$

À 25 °C, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction car $Q_{r,i} < K$. Du sulfate de baryum se dissout.

2. L'avancement final est égal à :

$$x_f = [Ba^{2+}]_f \times V = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2,0 \text{ L} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{L'avancement maximal est : } x_{\max} = \frac{m}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{5,0 \text{ g}}{233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Le taux d'avancement est : } \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}}{2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}} = 1,0 \times 10^{-3}$$

$\tau < 1$: la transformation n'est pas totale.

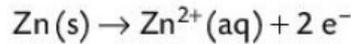
2 Exercice

Une pile saline utilisable pour observer les étoiles ?

1. L'électrode de carbone graphite est la borne positive de la pile car elle a été branchée à la borne COM du voltmètre et la tension mesurée est négative.

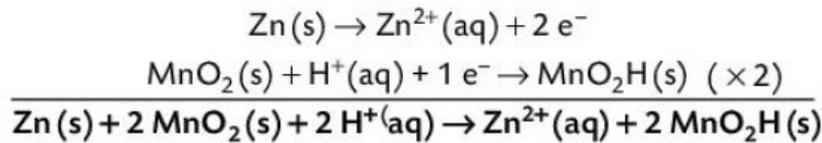
Les électrons circulent donc de l'électrode de zinc vers l'électrode de carbone.

L'électrode de zinc fournit les électrons au circuit extérieur, le zinc s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit :



À l'électrode de carbone graphite, les électrons arrivent et sont captés par le dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(\text{s})$ qui est réduit. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_2\text{H}(\text{s})$

En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :



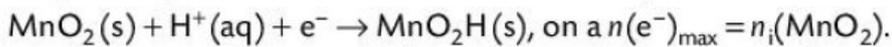
2. Les quantités initiales de réactifs sont :

$$n_i(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{3,5 \text{ g}}{65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_i(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} = \frac{4,9 \text{ g}}{86,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Le dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(\text{s})$ est le réactif limitant car $\frac{n_i(\text{Zn})}{1} > \frac{n_i(\text{MnO}_2)}{2}$.

D'après l'équation de la réaction électrochimique :



Donc $Q_{\text{max}} = n(\text{e}^{-})_{\text{max}} \times N_A \times e = n_i(\text{MnO}_2) \times N_A \times e$

$$Q_{\text{max}} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} = 5,4 \times 10^3 \text{ C}$$

$$\text{soit } Q_{\text{max}} = \frac{5,4 \times 10^3 \text{ C} \times 1 \text{ Ah}}{3600 \text{ C}} \text{ donc } Q_{\text{max}} = 1,5 \text{ Ah.}$$

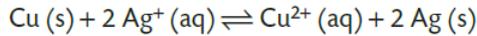
3. $Q_{\text{max}} < Q$, donc les astronomes amateurs ne peuvent pas alimenter la résistance chauffante avec une unique pile saline.

4 Caractériser une transformation

- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- Après chaque ajout de sulfate de fer (II), de l'argent Ag (s) et ions fer (III) se forment. Les quantités de matière des réactifs $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ varient mais aucune ne s'annule. On en déduit donc que la transformation n'est donc pas totale.

5 Déterminer un taux d'avancement final

- La solution se colore en bleue, des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ se sont formés. Par ailleurs, de l'argent Ag (s) se dépose sur le cuivre. L'équation s'écrit :



- L'absorbance A de la solution obtenue est égale à 0,47. En reportant sur la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ soit $[\text{Cu}^{2+}] = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- La quantité $n(\text{Cu})$ de cuivre formé est égale :

$$n(\text{Cu}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

L'avancement final vaut : $x_f = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- Les quantités initiales respectives $n(\text{Ag}^+)$ et $n(\text{Cu})$ d'ions argent et de cuivre sont :

$$n(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \times V = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol et}$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

On a $\frac{n(\text{Cu})}{1} > \frac{n(\text{Ag}^+)}{2}$ donc les ions Ag^+ correspondent au réactif limitant. La quantité d'ions cuivre (II) maximale est donc égale à $\frac{n(\text{Ag}^+)}{2}$ soit un avancement maximal $x_{\text{max}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Le taux

d'avancement τ s'exprime par $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1$. La transformation est donc totale.

6 Calculer un taux d'avancement final

- Masse d'acide éthanóïque apporté :

$$m = d \times V_A \times \rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ mL} \times 1,05 \times 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1,05 \text{ g.}$$

- Quantité d'acide éthanóïque apportée :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,05 \text{ g}}{60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17,5 \text{ mmol.}$$

L'eau est en large excès, donc l'avancement maximal correspond à la quantité d'acide éthanóïque apporté, soit $x_{\text{max}} = 17,5 \text{ mmol}$.

- Le pH est égal à 3,1 donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-\text{pH}} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Or } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V} \text{ donc } x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 0,40 \text{ mmol.}$$

- Le taux d'avancement final τ est égal à $\frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 2,3 \%$. La transformation n'est donc pas totale.

7 Exprimer un quotient de réaction

$$1. Q_{r,1} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3} \text{ et } Q_{r,2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]^2 \times [\text{HO}^-]^4}{(c^0)^6}$$

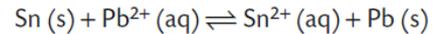
- (2) = (1) \times 2 et $Q_{r,2} = Q_{r,1}^2$. L'expression du quotient de réaction dépend donc de l'écriture de l'équation de la réaction.

8 Lier équation et quotient de réaction

$$1. \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times c^0} \quad 2. \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3}$$

9 Prévoir le sens d'évolution spontanée

- L'équation s'écrit :



$$2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Pb}^{2+}]_i} = \frac{0}{1,0 \times 10^{-2}} = 0.$$

- $Q_{r,i} < K$ donc le système évolue dans le sens direct de l'équation soit la formation d'ions étain (II) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ et plomb solide Pb (s).

- À l'état final, la concentration en ions étain (II) est telle que $[\text{Sn}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il s'est donc formé une quantité $n(\text{Sn}^{2+})$ d'ions étain (II) égale à :

$$n(\text{Sn}^{2+}) = [\text{Sn}^{2+}] \times V = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

La quantité $n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+})$ d'ions plomb (II) qui a réagi est :

$$n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

La quantité $n_f(\text{Pb}^{2+})$ finale d'ions plomb (II) correspond à :

$$n_f(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}]_i \times V - n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

La concentration finale en ions plomb (II) est telle que :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n_f(\text{Pb}^{2+})}{V} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_f}{[\text{Pb}^{2+}]_f} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{7,5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{3}.$$

Le quotient de réaction à l'état final est égal à la valeur de la constante d'équilibre. Le système a donc atteint un état d'équilibre.

10 Évaluer une constante d'équilibre

- Calcul des quantités de matière et des concentrations des différentes espèces :

Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 241,9 + 9 \times 18$ $= 403,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 151,9 + 7 \times 18$ $= 277,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Quantité n_i (mol)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,20 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$

Ions	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	AgNO_3 $M = 169,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Quantité n_i (mol)	$3,77 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,51 \times 10^{-2}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,57 \times 10^{-2}.$$

- Si la masse d'argent diminue au cours de la transformation, c'est donc que la transformation évolue dans le sens direct de l'équation, donc $Q_{r,i} < K$ soit $1,57 \times 10^{-2} < K$.

- On calcule les concentrations des espèces :

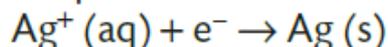
Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
Concentration initiale $\frac{C_i \times V_i}{V_{\text{tot}}}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,67.$$

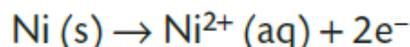
- Puisque de l'argent solide Ag (s) se forme, c'est donc que la transformation évolue dans le sens indirect de l'équation, donc $Q_{r,i} > K$ soit $K < 1,67$. On en déduit : $1,57 \times 10^{-2} < K < 1,67$.

15 Déterminer la capacité électrique d'une pile

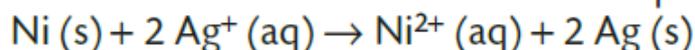
1. • Les ions argent (I) sont réduits, donc les électrons arrivent et sont captés par les ions argent (I) au niveau de l'électrode d'argent qui joue donc le rôle de la borne positive. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit :



• L'électrode de nickel Ni (s) fournit les électrons au circuit extérieur, le nickel s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit :



• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :



2. Les quantités initiales de réactifs sont :

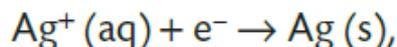
$$n_i(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{25 \text{ g}}{58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 4,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_i(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \times V = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Les ions argent (I) correspondent au réactif limitant car

$$\frac{n_i(\text{Ni})}{1} > \frac{n_i(\text{Ag}^+)}{2}.$$

D'après l'équation de la réaction électrochimique :



$$\text{soit } n(\text{e}^-)_{\text{max}} = n_i(\text{Ag}^+)$$

$$\text{donc } Q_{\text{max}} = n(\text{e}^-)_{\text{max}} \times N_A \times e = n_i(\text{Ag}^+) \times N_A \times e = 4,8 \times 10^2 \text{ C}.$$