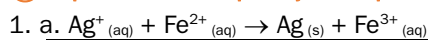


# 6. Évolution spontanée d'un système chimique

## Activités

### ① Équilibre chimique dynamique



b.

Mélange	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
$n_{\text{Ag}^+}$ (en moles)	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$n_{\text{Fe}^{2+}}$ (en moles)	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Réactif limitant	Ion argent	Ion fer (II)	Proportions stœchiométriques

2. a. Mélange 1 :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$

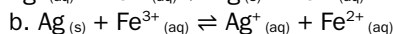
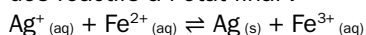
Mélange 2 :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$

Mélange 3 :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$

b. Cela n'est pas cohérent avec l'hypothèse d'une réaction totale car les réactifs sont toujours présents à l'état final.

c. La composition n'a pas d'influence sur la nature des espèces présentes à l'état final.

3. a. La transformation n'est pas totale car il reste des réactifs à l'état final :



On peut placer du métal argent dans une solution contenant des ions fer (III) et observer quelles espèces apparaissent. La flèche double indique que les deux réactions peuvent se produire.

#### Bilan

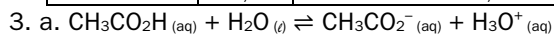
- Dans un équilibre chimique, les réactifs sont encore présents à l'état final, alors que dans une réaction totale, au moins un des réactifs a disparu.
- L'avancement à l'état final est égal à l'avancement maximal pour une réaction totale ; il est strictement inférieur à l'avancement maximal dans un équilibre chimique.

### ② Constante d'équilibre d'une réaction chimique

1. Réalisation des protocoles.

2.

Solution	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol·L <sup>-1</sup> )
Solution 1	2,9	$10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3}$
Solution 2	3,4	$10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4}$
Solution 3	3,6	$10^{-\text{pH}} = 10^{-3,6} = 2,5 \times 10^{-4}$



b.

Av.	Quantité de matière...	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
		...de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	...de $\text{H}_3\text{O}^+$
0	...apportée à l'état initial	cV	excès	0	0
x	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

On en déduit que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

c. Donc on a bien :

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$

d.

Solution	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )
Solution 1	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-2}$
Solution 2	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-3}$
Solution 3	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-3}$

4. a.  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \times c^0}$

b. Les valeurs sont indiquées dans le tableau.

	Solution 1	Solution 2	Solution 3
$Q_{r,\text{éq}}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Elles sont proches de la valeur  $K = 1,6 \times 10^{-5}$ .

#### Remarque

La précision du pH à 0,1 près interdit d'avoir des valeurs de K très proches.

5.  $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$

Solution 1 :  $\tau = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0,10} = 0,013$

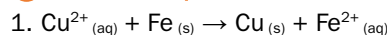
Solution 2 :  $\tau = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{0,010} = 0,040$

Solution 3 :  $\tau = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 0,050$

#### Bilan

- Dans le tableau de la question 3d, on voit que la composition à l'état final dépend de l'état initial.
- Dans le tableau de la question 4b, on voit que le quotient de réaction dépend très peu de l'état initial.
- Plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est grand.

### ③ Transfert spontané d'électrons



Les particules échangées sont des électrons.

2. a. Le courant circule du plus vers le moins dans le circuit électrique donc la borne positive est la lame de cuivre. Les électrons circulent dans le sens inverse.

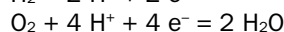
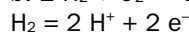
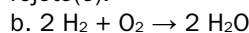
b. Dans la demi-pile de cuivre,  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$  : la concentration diminue, ce qui est cohérent avec la décoloration de la solution. Dans la demi-pile de fer,  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$  : la concentration augmente.

#### Bilan

- La réaction est la même, les réactifs sont au contact dans le protocole 1, séparés dans le 2.
- Schéma légendé : Cours 3 p. 185 (manuel de l'élève)

### ④ L'avenir de la pile à combustible

1. a. Les réactifs sont le dihydrogène ou le méthanol et le dioxygène. L'eau ou le dioxyde de carbone est rejeté(e).



2. a. Le dihydrogène provient essentiellement des hydrocarbures ou de l'électrolyse de l'eau.

b. Le dihydrogène est un gaz explosif, son stockage dans le réservoir d'une voiture est donc risqué.

c. La membrane contient des composés fluorés qui peuvent être toxiques et polluants.

d. Il n'y a pas de rejet de dioxyde de carbone si on n'utilise pas de méthanol.

## Bilan

- Avantages et inconvénients d'un véhicule utilisant une pile à combustible :

Avantage	Inconvénient
Pas de rejet de gaz à effet de serre	Recyclage de la membrane
Pas d'utilisation de moteur thermique, hydrocarbures	Moindre autonomie
Faible coût du combustible	Utilisation d'hydrocarbure pour produire le dihydrogène
	Coût du véhicule

- Le dispositif est totalement fonctionnel mais son coût est encore élevé et son autonomie faible.

## Exercices

Exercices 1 à 24 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 25 à 28 corrigés dans le manuel de l'élève.

Exercice 29 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

30 a.  $Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}] \times [\text{NH}_3]}$       b.  $Q_r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_4](c^0)^2}$

c.  $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$

Exercice 31 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

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

On a  $Q_r > K$  donc l'évolution a lieu dans le sens inverse.

33  $Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times c^0} = \frac{1,26 \times 10^{-4} \times 1,26 \times 10^{-4}}{8,74 \times 10^{-4}}$   
 $Q_{r,\text{éq}} = K = 1,82 \times 10^{-5}$

Exercice 34 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

35  $K(T) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{éq}} c^0} = 5,2 \times 10^{-3}$

Exercice 36 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

37 a. Demi-pile cuivre :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$  (réduction)  
 Demi-pile zinc :  $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$  (oxydation)  
 b. La borne positive est la lame de cuivre.

Exercice 38 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

39 a.  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$  et  $\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$   
 D'après la première demi-équation, on a  $n_{e^-} = n_{\text{Ag}^+}$   
 b. Lors du fonctionnement de la pile, il y a eu échange de  $n_{e^-} = n_{\text{Ag}^+} = 2,3 \times 10^{-4}$  mol.  
 La capacité de la pile est donc :  
 $Q = n_{e^-} \cdot F = 2,3 \times 10^{-4} \times 9,65 \times 10^4 = 22 \text{ C}$

Exercice 40 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

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

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

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

Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

43 1.  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$   
 2. a. À l'état initial, on n'a pas d'ion complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  formé donc  $[\text{FeSCN}^{2+}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $Q_r = 0$ .  
 b.  $Q_r$  augmente pour atteindre  $Q_r = K$ .

44 a.  $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

b.

Av.	Quantité de matière...	...de $\text{HCO}_2\text{H}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{HCO}_2^-$	...de $\text{H}_3\text{O}^+$
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
x	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

c. À l'équilibre,  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCO}_2^-} = x_{\text{éq}}$ .

On déduit que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

À l'équilibre,  $n_{\text{HCO}_2\text{H}} = cV - x_{\text{éq}}$ .

On déduit que  $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

d. À l'équilibre,  $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$ .

$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{x_{\text{éq}}}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \frac{x_{\text{éq}}}{V} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}) \frac{x_{\text{éq}}}{V}$

$$x_{\text{éq}} = \frac{\sigma V}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{2,75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} + 54,6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$x_{\text{éq}} = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$e. K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{x_{\text{éq}}}{V}}{c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}}$$

$$K = \frac{\frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100} \times \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}}{2,5 \times 10^{-3} - \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}} = 2,6 \times 10^{-4}$$

45 a. La charge d'un électron est  $-e = -1,6 \times 10^{-19}$  C.  
 b.  $N = 1 \text{ mol} \times N_A = 6,02 \times 10^{23}$   
 c.  $Q = N \times (-e) = -9,65 \times 10^4$  C  
 et  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

46 a. L'acide lactique en solution a réagi avec l'eau :  
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

b. On met en jeu :

$$n_0 = cV = 0,10 \times 100 \times 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}$$

Si la réaction était totale, tout l'acide disparaîtrait et

$$n - x_{\text{max}} = 0 \text{ soit } x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol.}$$

Comme  $\text{pH} = 2,1$ , on a :

$$n = [\text{H}_3\text{O}^+]V = 10^{-\text{pH}}V = 10^{-2,1} \times 100 \times 10^{-3}$$

$$n = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Grâce au tableau d'avancement, on obtient :

$$x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c. \tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{7,9 \times 10^{-4}}{0,010} = 0,079 = 7,9 \%$$

d. On a :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}} c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-3} \times 7,9 \times 10^{-3}}{0,0921}$$

$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

47 a.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-3,1}$

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

b. En construisant un tableau d'avancement, on remarque que, dans l'état final,  $[A^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$  et  $[\text{AH}]_f = c_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ . On en déduit que la réaction est totale pour l'acide  $\text{A}_2\text{H}$  car  $[\text{AH}]_f = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$c. Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[A_2^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[A_2\text{H}]_f c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-4} \times 7,9 \times 10^{-4}}{3,7 \times 10^{-3} - 7,9 \times 10^{-4}}$$

$$K = 2,7 \times 10^{-5}$$

48 En ajoutant C sans changer le volume, on augmente [C] donc le quotient de réaction devient supérieur à la constante d'équilibre, et le système évolue dans le sens indirect.

$$49 \text{ a. } \tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$$

$$\text{Solution 1 : } \tau = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 4,0 \times 10^{-2}$$

$$\text{Solution 2 : } \tau = \frac{10^{-3,9}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1}$$

$$\text{Solution 3 : } \tau = \frac{10^{-4,5}}{1,0 \times 10^{-4}} = 3,2 \times 10^{-1}$$

Plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est important.

$$b. Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] c^0}$$

$$\text{Solution 1 : } Q_r = \frac{10^{-3,4} \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2} - 10^{-3,4}} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\text{Solution 2 : } Q_r = \frac{10^{-3,9} \times 10^{-3,9}}{1,0 \times 10^{-3} - 10^{-3,9}} = 1,8 \times 10^{-5}$$

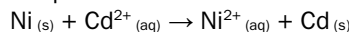
$$\text{Solution 3 : } Q_r = \frac{10^{-4,5} \times 10^{-4,5}}{1,0 \times 10^{-4} - 10^{-4,5}} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Aux arrondis du pH près, les valeurs ne dépendent pas de la concentration initiale de la solution, elles sont égales à la constante d'équilibre.

50  $\text{Ni}_{(s)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$  est une oxydation.

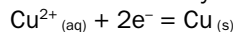
$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cd}_{(s)}$  est une réduction.

L'équation-bilan s'écrit :

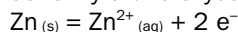


Exercice 51 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

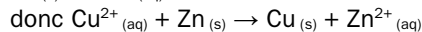
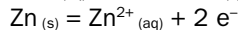
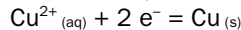
52 a. La demi-pile contenant le cuivre reçoit des électrons donc il y a une réduction, soit :



b. La demi-pile contenant le zinc perd des électrons donc il y a une oxydation, soit :



c. Quand la pile débite du courant électrique :



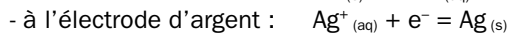
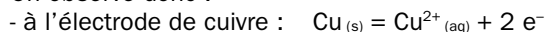
d.  $\text{Cu}^{2+}$  est un réactif donc sa concentration va diminuer. La neutralité électrique, dans le compartiment contenant le cuivre, sera assurée par le pont salin qui y délivrera des cations.

53 On calcule le quotient de réaction initial :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}] c^0}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{0,60}{0,15^2} = 27$$

$Q_r < K$  donc le système évolue dans le sens direct.

On observe donc :



Le pôle positif de la pile est la lame d'argent, ce qui est cohérent avec la photographie, où le fil rouge relie la lame d'argent à la borne V et le fil noir l'électrode de cuivre à la borne COM du voltmètre.

54 a. Les deux espèces sont ioniques, mais une pile nécessite le passage des électrons dans une électrode conductrice de l'électricité.

b. Le fer réagit avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , l'électrode va se dégrader.

c. L'argent réagit « peu » avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , mais il réagit quand même.

d. Le platine ne réagit avec aucun des deux ions.

e. Il faut choisir le fil de platine car c'est un métal « inerte ».

55 Si la totalité du chlorure de sodium se dissout,

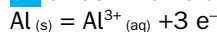
$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{100}{\frac{23+35,5}{1}} = 1,71 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on est à l'équilibre, il y a coexistence du solide et des ions. Le quotient de réaction ne peut donc pas dépasser  $Q_r = \frac{1,71 \times 1,71}{1^2} = 2,92$  donc il ne peut pas atteindre  $K$ .

L'état final n'est donc pas un état d'équilibre.

Exercice 56 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

57 a. Comme l'aluminium est oxydé, on a :



Le métal cuivre est donc formé selon la demi-



b. D'après la première demi-équation, on a  $n_{e^-} = 3n_{\text{Al}^{3+}}$ .

c. Lors du fonctionnement de la pile, on a échangé  $n_{e^-} = 3n_{Al^{3+}} = 3 \times 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 0,225 \text{ mol}$ .  
La capacité de la pile est donc :  
 $Q = n_{e^-} \cdot F = 0,225 \times 9,65 \times 10^4 = 22 \times 10^3 \text{ C}$   
d.  $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{22 \times 10^3}{0,175} = 1,26 \times 10^5 \text{ s}$  soit 35 heures.

58 a.  $Ni^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Ni_{(s)}$  et  $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$   
b. Calcul de la quantité de matière :

$$n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{0,15}{65,4} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'électrons échangés est deux fois plus grande, soit  $n_{e^-} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

c. On a  $Q = I \times \Delta t = n_{e^-} \times F$

$$\text{donc } I = \frac{n_{e^-} \times F}{\Delta t} = \frac{4,6 \times 10^{-3} \times 96\,500}{5\,400} = 8,2 \times 10^{-2} \text{ A.}$$

59 1. a.  $[A]_i = [B]_i = \frac{c_0 V}{V + V} = \frac{c_0}{2}$

b. Il n'y a pas encore de produit formé donc  $Q_{r,i} = 0$ .  
Il est donc inférieur à  $K(T)$  donc le système évolue dans le sens direct.

c. On construit le tableau d'avancement et on en déduit  $\frac{x_{\text{éq}} c^0}{(c_0 V - x_{\text{éq}})^2} = K$ . On doit donc résoudre une

équation du second degré  $x^2 - (2c_0 V + \frac{1}{K})x + c_0^2 V^2 = 0$ ,  
soit  $x^2 - 0,225x + 0,01 = 0$  qui a pour solutions :  
 $x_1 = 0,061$  et  $x_2 = 0,275$ .

Mais la valeur  $x_2$  donnerait une quantité de matière finale négative en A et B, ce qui est exclu. On en déduit  $n_{C,1} = 0,061 \text{ mol}$  et  $[C]_{\text{éq}} = 0,061 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

2. À partir d'un équilibre où  $Q_r = K(27^\circ \text{C})$ , si on augmente la température jusqu'à  $\theta > 27^\circ \text{C}$ ,  $K(\theta) < K(27^\circ \text{C})$ , donc  $Q_r$  se retrouve supérieure à  $K(\theta)$ , le système évolue donc dans le sens indirect de disparition de C. Si on diminue la température jusqu'à  $\theta < 27^\circ \text{C}$ ,  $K(\theta) > K(27^\circ \text{C})$ , donc  $Q_r$  se retrouve inférieure à  $K(\theta)$ , le système évolue donc dans le sens direct de formation de C. On doit donc diminuer la température.

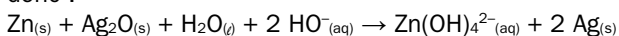
3. a. En supposant que les deux équilibres sont réalisés simultanément, on a :

$$K' = \frac{1}{\frac{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}}} = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}}$$

$$K' = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}} \times \frac{1}{[C]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K} = 3,75 \times 10^{38}$$

b. La réaction est totale, on récupère donc 0,100 mol de E qui contient les 0,100 mol de C, qui est bien supérieur à  $1,5n_{C,1} = 0,091 \text{ mol}$ .

60 a.  $Zn_{(s)} + 4 HO^-_{(aq)} = Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} + 2 e^-$   
et  $Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2 e^- = 2 Ag_{(s)} + 2 HO^-_{(aq)}$   
donc :



b. La solution sert d'électrolyte.

61 Lors du fonctionnement de la pile, la réaction qui se produit est :  $Zn_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$   
Lorsque des ions  $Fe^{2+}_{(aq)}$  sont en présence de métal zinc, le métal zinc est oxydé de façon à former du métal fer. Ainsi, le fer est protégé par la présence du zinc qui réagit.

62 a.  $NH_4^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3_{(aq)} + HClO_{(aq)}$

b.					
$NH_4^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3_{(aq)} + HClO_{(aq)}$					
Av.	Quantité de matière...	...de $NH_4^+$	...de $ClO^-$	...de $NH_3$	...de $HClO$
0	...apportée à l'état initial	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0	0
x	...en cours de réaction	$2,0 \times 10^{-4} - x$	$2,0 \times 10^{-4} - x$	x	x
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

On a  $\sigma = \lambda_{NH_4^+} \times [NH_4^+] + \lambda_{ClO^-} \times [ClO^-]$

D'après le tableau d'avancement :

$$[NH_4^+] = [ClO^-] = \frac{2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}}{V_1 + V_2}$$

$$D'où [NH_4^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{ClO^-}} = \frac{83,4}{7,34 + 6,74} = 5,92 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

$$[NH_4^+] = 5,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{donc } [NH_4^+] = [ClO^-] = 5,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$d'où x_{\text{éq}} = 2,0 \times 10^{-4} - 5,92 \times 10^{-3} \times 30 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{éq}} = 2,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{et } [NH_3] = [ClO^-] = \frac{2,24 \times 10^{-5}}{30 \times 10^{-3}} = 7,47 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

c. On en déduit que  $K_2 = \frac{[NH_3]_{\text{éq}}[HClO]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}[ClO^-]_{\text{éq}}} = 1,59 \times 10^{-2}$ .

d. On a  $K_1 = \frac{[NH_3]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}c^0}$  donc  $\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{[NH_3]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0 K_1}$

$$\text{soit } [H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 K_1 \times \frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{[NH_3]_{\text{éq}}} = 6,3 \times 10^{-10} \times \frac{5,92 \times 10^{-3}}{7,47 \times 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{donc } pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(5,0 \times 10^{-9}) = 8,3.$$

63 a.  $Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cd_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

b.					
$Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cd_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$					
Av.	Quantité de matière...	...de Fe	...de $Cd^{2+}$	...de Cd	...de $Fe^{2+}$
0	...apportée à l'état initial	n	$3,0 \times 10^{-4}$	0	$1,0 \times 10^{-4}$
x	...en cours de réaction	n - x	$3,0 \times 10^{-4} - x$	x	$1,0 \times 10^{-4} + x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	n - $x_{\text{éq}}$	$3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}$

$$c. K = \frac{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}}{[Cd^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}}{3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}}$$

d. On doit résoudre l'équation :

$$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}} = 23 \times (3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})$$

$$\text{soit } x_{\text{éq}} = \frac{23 \times 3,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-4}}{1 + 23} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

e. D'après le tableau d'avancement :

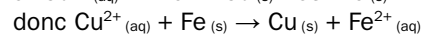
$$n_{Cd} = x_{\text{éq}} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{donc } m_{Cd} = n_{Cd} \times M_{Cd} = 2,83 \times 10^{-4} \times 112,4$$

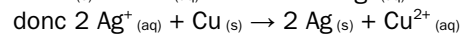
$$m_{Cd} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

64 Voici les équations traduisant les réactions pour chaque expérience :

a.  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$  et  $Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$



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



c.  $Au^{3+}_{(aq)} + 3 e^- = Au_{(s)}$

d.  $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

On en déduit :



Le fer est un fort réducteur, il cède facilement des électrons, donc s'oxyde beaucoup plus facilement que le cuivre, qui lui-même s'oxyde plus facilement que l'argent, qui lui-même s'oxyde plus facilement que l'or. Les métaux les plus précieux sont ceux qui s'oxydent difficilement, qui résistent donc aux agressions des oxydants (en particulier, ceux dans l'air et dans l'eau). Le zinc est le métal le plus réducteur du classement, il réagit donc de façon préférentielle par rapport au fer (et donc il le protège, c'est le principe de l'anode sacrificielle). ▶ Exercice 61 p. 198 (manuel de l'élève)

- 65** 1. a. À l'extérieur de la pile, les porteurs de charges sont les électrons.  
 b. Schéma de la pile : ▶ Cours 3 p. 185  
 2. a.  $\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$   
 b.  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$   
 3. a. L'espèce réduite est le dioxygène, c'est donc le combustible.  
 b. La réduction se produit sur l'électrode au contact du dioxygène, c'est la borne positive.  
 4. a.  $n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} = \frac{1500}{2} = 750 \text{ mol}$   
 $n = \frac{V}{V_m}$  d'où  $V = 750 \times 24 = 18 \times 10^3 \text{ L} = 18 \text{ m}^3$   
 b. Pour diminuer le volume, il est possible d'augmenter la pression du gaz.  
 5. a.  $Q = I \times \Delta t = 200 \times 24 \times 3600 = 1,73 \times 10^7 \text{ C}$   
 b.  $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{1,73 \times 10^7}{9,65 \times 10^4} = 179,3 \text{ mol}$   
 donc  $n_{\text{H}_2} = \frac{n_e}{2} = 89,6 \text{ mol}$ .

Exercice 66 corrigé à l'adresse [hatier-clic.fr/pct200](http://hatier-clic.fr/pct200)

- 67** 1.1. Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de perdre un proton  $\text{H}^+$ .  
 1.2. Le produit est corrosif, il faut porter des gants et des lunettes de protection.

2.1. Conservation de la quantité de matière lors de la dilution :

$$c_1 = \frac{c_0 \times V_0}{V_1} = \frac{17,5 \times 1,00}{500} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2.

		$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
Av.	Quantité de matière...	...de AH	...de H <sub>2</sub> O	...de A <sup>-</sup>	...de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
$x$	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	$x$	$x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{max}}$	excès	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$
$x_{\text{max}}$	...présente à l'état final	$cV - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$

2.3. La réaction est totale, alors  $cV - x_{\text{max}} = 0$

d'où  $x_{\text{max}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

2.4.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,94 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 donc  $x_{1,f} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 3,97 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

2.5. L'avancement à l'état final est inférieur à l'avancement maximal donc la réaction n'est pas totale.

$$2.6. \tau_{1,f} = \frac{x_{1,f}}{x_{\text{max}}} = \frac{3,97 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,3 \times 10^{-2}$$

3. Il s'agit de l'acide éthanóïque.

$$4.1. \sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-} \times [\text{A}^-]$$

$$4.2. [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}} = \frac{1,07 \times 10^{-2}}{35 \times 10^{-3} + 4,1 \times 10^{-3}}$$

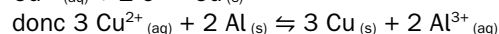
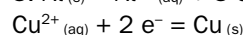
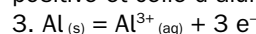
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$4.3. \tau_{2,f} = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}}{c_2} = \frac{2,7 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-2}$$

4.4. Le taux d'avancement est plus grand car la solution est plus diluée.

**68** 1. Schéma de la pile : ▶ Cours 3 p. 185

2. Le courant circule de la borne positive vers la borne négative : la plaque de cuivre est la borne positive et celle d'aluminium, la borne négative.



$$4. Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 c^0}{[\text{Cu}^{2+}]^3} = \frac{(5,0 \times 10^{-1})^2}{(5,0 \times 10^{-1})^3} = 2$$

$Q_{r,i}$  est inférieur à  $K$ , le système évolue dans le sens direct, ce qui est cohérent.

5. On calcule les quantités de matière en présence :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Al}^{3+}} = C \times V = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M} = \frac{8,9}{63,5} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al}} = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{27} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

On construit le tableau d'avancement :

		$3 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 3 \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$			
Av.	Quantité de matière...	...de Cu <sup>2+</sup>	...de Al	...de Cu	...de Al <sup>3+</sup>
0	...apportée à l'état initial	$2,5 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$
$x$	...en cours de réaction	$2,5 \times 10^{-2} - 3x$	$3,7 \times 10^{-2} - 2x$	$1,4 \times 10^{-2} + 3x$	$2,5 \times 10^{-2} + 2x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$2,5 \times 10^{-2} - 3x_{\text{max}}$	$3,7 \times 10^{-2} - 2x_{\text{max}}$	$1,4 \times 10^{-2} + 3x_{\text{max}}$	$2,5 \times 10^{-2} + 2x_{\text{max}}$

On en déduit que  $x_{\text{max}} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

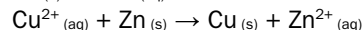
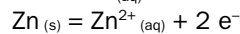
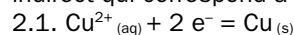
La capacité vaut donc :  $Q = 6 \times x_{\text{max}} \times Q_m$

$$\text{soit } Q = 6 \times 8,3 \times 10^{-3} \times 96\,500 = 4,8 \times 10^3 \text{ C}$$

**69** 1.1.  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

$$1.2. Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,20}{0,20} = 1$$

1.3.  $Q_r$  est supérieure à  $K$ , le système évolue en sens indirect qui correspond à l'équation écrite en 1.1.



2.2. Le courant circule de la lame de cuivre vers la lame de zinc et les ions circulent dans le pont salin, pour assurer la neutralité électrique des solutions et fermer le circuit électrique.

2.3. La pile est un système hors équilibre pour permettre la circulation des charges (électrons et ions).