

Approfondissement

Sens d'évolution spontanée

Démonstrations, effet d'ion commun, précipitation sélective, dismutation, équilibre dynamique et traceur isotopique, problème ouvert

7 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Démontrer que le quotient de réaction à l'équilibre ne dépend pas de la composition initiale, et déterminer littéralement une composition finale (équation du second degré).
- Exploiter le critère d'évolution dans des situations composées : effet d'ion commun, précipitation sélective, dismutation, dissolution d'un précipité par complexation.
- Argumenter sur le caractère dynamique d'un équilibre et résoudre un problème ouvert quantitatif.

Exercice 1 Une constante vraiment constante ●●●

On considère une transformation modélisée par $A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons C(aq) + D(aq)$, de constante d'équilibre K à la température de l'étude. Le mélange initial contient uniquement A et B, aux concentrations a et b ; on note x l'avancement volumique final, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1.1 Dresser le tableau d'avancement en concentrations, écrire $Q_{r,\text{eq}} = K$ et en déduire que x est solution de l'équation $(K - 1)x^2 - K(a + b)x + Kab = 0$.
- 1.2 On prend $K = 4,0$ et $a = b = c_0$. Résoudre l'équation, écarter la racine non physique et montrer que $x = \frac{2c_0}{3}$: le taux d'avancement final vaut $\tau = \frac{2}{3}$ quelle que soit c_0 . Vérifier en reportant cette solution dans Q_r que l'on retrouve bien $K = 4,0$ pour toute valeur de c_0 .
- 1.3 Pour la réaction d'un acide faible avec l'eau, en revanche, le taux d'avancement final *augmente* lorsque l'on dilue. Expliquer l'origine de cette différence en comparant le nombre de solutés de part et d'autre du signe d'équilibre dans les deux équations.
- 1.4 Le programme ci-dessous détermine x par balayage dans le cas $a = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $b = 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $K = 4,0$. Expliquer le principe du test de la boucle, prévoir la valeur affichée et indiquer comment améliorer la précision du résultat.

```

1 K, a, b, pas = 4.0, 1.0, 3.0, 1e-4
2 x = 0.0
3 while x * x < K * (a - x) * (b - x):
4     x = x + pas
5 print(round(x, 4))

```

Exercice 2 Le lait de magnésie et l'effet d'ion commun ●●●

Le lait de magnésie est une suspension d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau, utilisée comme antiacide.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $K(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,6 \times 10^{-12}$ (dissolution, à 25°C) • $M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 2.1 Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau, l'expression de son quotient de réaction, puis établir la relation $K = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3$ entre la constante d'équilibre et la solubilité s . Calculer s en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 2.2** On prépare maintenant la suspension non plus dans l'eau pure, mais dans une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En supposant que les ions hydroxyde apportés par le solide sont négligeables devant ceux de la soude, montrer que la nouvelle solubilité vaut $s' = \frac{K(c^\circ)^3}{[\text{HO}^-]^2}$ et la calculer.
- 2.3** Vérifier a posteriori l'hypothèse faite, puis calculer le rapport s/s' . Ce résultat porte le nom d'*effet d'ion commun*.
- 2.4** Retrouver ce résultat par un raisonnement qualitatif fondé sur le critère d'évolution : que devient Q_r lorsque l'on ajoute des ions hydroxyde à une solution saturée, et dans quel sens le système évolue-t-il ? En déduire pourquoi il est déconseillé de rincer un précipité d'hydroxyde de magnésium à l'eau pure lorsque l'on cherche à le peser.

Exercice 3 Pourquoi la méthode de Mohr fonctionne



Une solution contient à la fois des ions chlorure, à la concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et des ions chromate, à la concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On y ajoute goutte à goutte une solution concentrée de nitrate d'argent, si bien que le volume ne varie pratiquement pas. Le chlorure d'argent AgCl est un solide blanc, le chromate d'argent Ag_2CrO_4 un solide rouge brique.

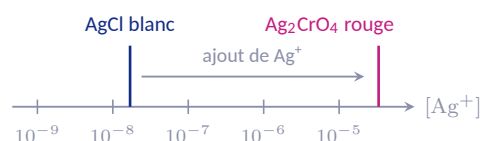


Figure 1 — Échelle logarithmique de $[\text{Ag}^+]$: les deux seuils d'apparition des précipités

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • constantes d'équilibre de dissolution à 25°C : $K(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10}$; $K(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$

- 3.1** Écrire les équations des réactions de dissolution des deux solides et l'expression des deux quotients de réaction associés.
- 3.2** Déterminer la concentration en ions argent à partir de laquelle chacun des deux précipités peut apparaître, et retrouver leur position sur l'échelle de la figure 1. Lequel se forme le premier ? Par quel facteur les deux seuils diffèrent-ils ?
- 3.3** Calculer la concentration en ions chlorure restant en solution à l'instant précis où le chromate d'argent commence à précipiter, puis le pourcentage d'ions chlorure déjà précipités à cet instant.
- 3.4** Dans la méthode de Mohr, on titre les ions chlorure par une solution de nitrate d'argent en présence d'ions chromate ; l'équivalence est repérée par l'apparition du précipité rouge. En déduire une justification quantitative de cette méthode, puis l'erreur relative commise sur le volume équivalent si l'on néglige les ions chlorure restants. Le titrage vous paraît-il fiable ?

Exercice 4 Les ions cuivre(I) existent-ils en solution ?



En solution aqueuse, les ions cuivre(I) se *dismutent* : ils sont à la fois oxydés et réduits, selon $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, de constante d'équilibre $K = 1,0 \times 10^6$ à 25°C .

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- 4.1** Écrire l'expression du quotient de réaction associé à cette équation et justifier que le cuivre métallique n'y figure pas.
- 4.2** On dissout très rapidement un sel de cuivre(I) de manière à obtenir $[\text{Cu}^+]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sans ion Cu^{2+} ni cuivre métallique au départ. Déterminer $Q_{r,i}$ et prévoir le sens d'évolution.
- 4.3** Dresser le tableau d'avancement en concentrations et montrer que la concentration u en ions Cu^+ dans l'état final vérifie $2,0 \times 10^6 u^2 + u - 1,0 \times 10^{-2} = 0$.
- 4.4** Résoudre cette équation, en déduire $[\text{Cu}^{2+}]$ dans l'état final, puis le taux d'avancement final de la dismutation. Conclure sur l'existence des ions cuivre(I) en solution aqueuse. Sachant que l'oxyde Cu_2O (solide rouge), au contact d'une eau non acidifiée, et l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, en solution ammoniacale, ne se dismutent pas, expliquer en une phrase ce qui les en préserve.

Exercice 5 La preuve de l'équilibre dynamique



On dispose d'un litre de solution saturée de chlorure d'argent, en équilibre avec un dépôt de AgCl solide dont la masse, de quelques milligrammes, est négligeable devant celle que l'on va ajouter ; la concentration en ions argent, suivie par conductimétrie, vaut $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la date $t = 0$, on y ajoute $m = 1,00 \text{ g}$ de chlorure d'argent solide « marqué » : une petite fraction de ses atomes d'argent sont des atomes d'argent 111 (^{111}Ag), radioactifs, de demi-vie 7,5 jours. On mesure ensuite, au cours du temps, l'activité d'un prélèvement de solution filtrée : elle croît, puis se stabilise. La concentration en ions argent, elle, ne varie pas.

■ **DONNÉES** $M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 5.1 Justifier, à l'aide du quotient de réaction, que l'ajout de solide ne modifie ni la concentration en ions argent, ni l'état d'équilibre du système. Expliquer alors pourquoi l'apparition d'argent 111 dans la solution prouve que la dissolution se poursuit après $t = 0$, et pourquoi la concentration en ions argent reste pourtant constante : quel modèle cette expérience valide-t-elle ?
- 5.2 Lorsque l'activité s'est stabilisée, l'argent 111 est réparti entre le solide et la solution proportionnellement aux quantités d'argent présentes dans chaque phase. Calculer la quantité d'argent contenue dans le solide, celle contenue dans la solution, puis la fraction de l'activité totale mesurée dans la solution.
- 5.3 On ajoute alors du chlorure de sodium solide. Prévoir, à l'aide du critère d'évolution, l'effet sur la concentration en ions argent et sur l'activité de la solution.

Exercice 6 Quand un précipité en chasse un autre



Hors programme — pour aller plus loin. On verse une solution d'iodure de potassium sur un dépôt de chlorure d'argent : le solide blanc se transforme peu à peu en un solide jaune d'iodure d'argent, selon $\text{AgCl(s)} + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgI(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

■ **DONNÉES** constantes d'équilibre de dissolution à 25°C : $K(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10}$; $K(\text{AgI}) = 8,5 \times 10^{-17}$

- 6.1 Écrire l'expression du quotient de réaction associé à cette équation ; combien d'espèces y figurent réellement ?
- 6.2 En écrivant que ce quotient est le rapport de deux quotients de dissolution, montrer que la constante d'équilibre de cette transformation vaut $K = \frac{K(\text{AgCl})}{K(\text{AgI})}$, puis la calculer.
- 6.3 On recouvre un dépôt de chlorure d'argent, en excès, par $1,00 \text{ L}$ de solution d'iodure de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer $Q_{r,i}$, prévoir le sens d'évolution, puis calculer les concentrations en ions iodure et chlorure dans l'état final ainsi que le taux d'avancement final.
- 6.4 On cherche maintenant à faire l'inverse : reconvertir l'iodure d'argent en chlorure d'argent en le recouvrant de $1,00 \text{ L}$ de solution de chlorure de sodium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Prévoir le sens d'évolution, calculer la quantité d'iodure d'argent effectivement transformée et conclure sur la faisabilité de l'opération. Énoncer enfin une règle simple prévoyant lequel de deux précipités « l'emporte » sur l'autre.

Exercice 7 Problème ouvert : rincer sans perdre son précipité



Une analyse gravimétrique consiste à précipiter entièrement les ions chlorure d'un échantillon sous forme de chlorure d'argent, puis à filtrer, rincer, sécher et peser le précipité obtenu. Un technicien dispose de $1,00 \text{ g}$ de chlorure d'argent sur son filtre et doit le rincer par trois fois $50,0 \text{ mL}$ de liquide. Le mode opératoire du laboratoire précise : « rincer non pas à l'eau distillée, mais avec une solution de chlorure de sodium de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ».

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ • $K(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10}$ (dissolution, à 25°C) • $M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quelle masse de précipité le technicien perd-il dans chacun des deux cas, et le mode opératoire du laboratoire est-il justifié ? Répondre par un raisonnement quantitatif complet, en précisant clairement les hypothèses faites. Discuter enfin l'inconvénient que présente le rinçage à l'eau salée pour une pesée, et proposer un liquide de rinçage qui n'aurait pas ce défaut.