Exercice 1 : L'arbre de Diane

8 points

1) *Ions argent* : la quantité de matière de soluté dans un volume V de solution de concentration C est $n = C \times V$, avec $V = 5{,}0\,\text{mL} = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L}$:

$$n_\text{i}(\text{Ag}^+) = C \times V = 0{,}20\,\text{mol·L}^{-1} \times 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L} = \boxed{1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$$

Cuivre : pour un solide, $n = \dfrac{m}{M}$:

$$n_\text{i}(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{0{,}52\,\text{g}}{63{,}5\,\text{g·mol}^{-1}} \approx \boxed{8{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$$

(on garde pour la suite la valeur non arrondie $n_\text{i}(\text{Cu}) = 8{,}19 \times 10^{-3}\,\text{mol}$).

2) Les quantités de matière sont en mol ; les ions nitrate, spectateurs, ne figurent pas dans le tableau.

Équation		$2\,Ag^+_{(aq)}$	$Cu_{(s)}$	$2\,Ag_{(s)}$	$Cu^{2+}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$8{,}2 \times 10^{-3}$	0	0
En cours	x	$1{,}0 \times 10^{-3} - 2x$	$8{,}2 \times 10^{-3} - x$	$2x$	x
État final	x_max	$1{,}0 \times 10^{-3} - 2x_\text{max}$	$8{,}2 \times 10^{-3} - x_\text{max}$	$2x_\text{max}$	x_max

3) La transformation est totale : elle s'arrête quand l'un des réactifs est entièrement consommé. On fait les deux hypothèses.

- Si Ag^+ est limitant : $1{,}0 \times 10^{-3} - 2x_\text{max} = 0$, soit $x_\text{max} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.
- Si Cu est limitant : $8{,}19 \times 10^{-3} - x_\text{max} = 0$, soit $x_\text{max} = 8{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

L'avancement maximal est la plus petite de ces deux valeurs : $\boxed{x_\text{max} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$. **Le réactif limitant est l'ion argent Ag^+** ; le cuivre est en excès.

4) *Bilan de matière à l'état final* (avec $x_\text{max} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$) :

- $n_\text{f}(\text{Ag}^+) = 1{,}0 \times 10^{-3} - 2 \times 5{,}0 \times 10^{-4} = \boxed{0\,\text{mol}}$;
- $n_\text{f}(\text{Cu}) = 8{,}19 \times 10^{-3} - 5{,}0 \times 10^{-4} \approx \boxed{7{,}7 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- $n_\text{f}(\text{Ag}) = 2 \times 5{,}0 \times 10^{-4} = \boxed{1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- $n_\text{f}(\text{Cu}^{2+}) = x_\text{max} = \boxed{5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$.

5) La masse d'argent déposé se déduit de sa quantité de matière finale par $m = n \times M$:

$$m(\text{Ag}) = n_\text{f}(\text{Ag}) \times M(\text{Ag}) = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \times 107{,}9\,\text{g·mol}^{-1} \approx \boxed{0{,}11\,\text{g}}$$

6) Les ions cuivre(II) sont répartis dans le volume $V = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L}$ de solution, qui ne varie pas :

$$[\text{Cu}^{2+}]_\text{f} = \frac{n_\text{f}(\text{Cu}^{2+})}{V} = \frac{5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L}} = \boxed{0{,}10\,\text{mol·L}^{-1}}$$

Exercice 2 : Le thiosulfate en milieu acide

5 points

1) Quantités de matière en mol ; x_f désigne l'avancement final réellement atteint.

Équation		$5\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	$6\,H^+{}_{(aq)}$	$2\,S_{(s)}$	$2\,S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$	$3\,H_2O_{(l)}$
État initial	$x = 0$	$0{,}100$	excès	0	0	excès
En cours	x	$0{,}100 - 5x$	excès	$2x$	$2x$	excès
État final	x_f	$0{,}100 - 5x_\text{f}$	excès	$2x_\text{f}$	$2x_\text{f}$	excès

2) On connaît la masse de soufre formé ; on en déduit sa quantité de matière à l'état final :

$$n_\text{f}(\text{S}) = \frac{m_\text{S}}{M(\text{S})} = \frac{1{,}1\,\text{g}}{32{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} \approx 3{,}4 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

(valeur non arrondie gardée : $3{,}44 \times 10^{-2}\,\text{mol}$). D'après le tableau d'avancement, $n_\text{f}(\text{S}) = 2x_\text{f}$, donc :

$$x_\text{f} = \frac{n_\text{f}(\text{S})}{2} = \frac{3{,}44 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{2} \approx \boxed{1{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol}}$$

3) L'avancement maximal est celui qui serait atteint si la transformation était totale, c'est-à-dire si le réactif limitant, l'ion thiosulfate (H^+ est en excès), était entièrement consommé :

$$0{,}100 - 5x_\text{max} = 0 \quad \text{donc} \quad x_\text{max} = \frac{0{,}100\,\text{mol}}{5} = \boxed{2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}}$$

4) $x_\text{f} \approx 1{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol} < x_\text{max} = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$: l'avancement final n'atteint pas l'avancement maximal, il reste des ions thiosulfate à l'état final. **La transformation n'est pas totale.**

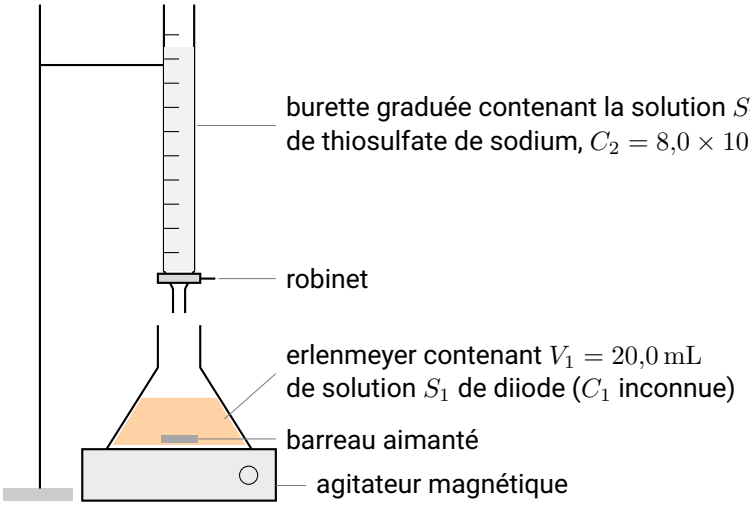
Exercice 3 : Titrage d'une solution de diiode

7 points

1) Le **réactif titrant** est l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$: c'est le réactif de la solution S_2, dont la concentration C_2 est connue, versée progressivement à la burette. Le **réactif titré** est le diiode I_2 : c'est l'espèce de la solution S_1 dont on cherche la concentration C_1.

2) On prélève les $20{,}0\,\text{mL}$ de solution de diiode avec une **pipette jaugée de 20,0 mL** (munie d'une propipette), puis on les verse dans un erlenmeyer (ou un bécher).

3) Schéma du dispositif de titrage :



4) L'**équivalence** est l'état du système pour lequel les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : ils sont alors entièrement consommés tous les deux. Il y a changement de réactif limitant : avant l'équivalence, le réactif titrant (versé) est limitant ; après, c'est le réactif titré.

Ici, l'équivalence est repérée par la décoloration : avant l'équivalence, il reste du diiode et la solution est jaune-orangé ; à l'équivalence, tout le diiode a été consommé et la solution devient incolore.

5) À l'équivalence, les quantités de matière de réactifs sont dans les proportions des nombres stœchiométriques (1 pour I_2, 2 pour $S_2O_3^{2-}$) :

$$\boxed{\frac{n_i(I_2)}{1} = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2}} \quad \text{soit} \quad C_1 \times V_1 = \frac{C_2 \times V_E}{2}$$

où $n_i(I_2) = C_1 \times V_1$ est la quantité de diiode titré et $n_E(S_2O_3^{2-}) = C_2 \times V_E$ la quantité d'ions thiosulfate versés à l'équivalence.

6) On isole C_1 ; les deux volumes étant dans la même unité, on peut les laisser en mL :

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_E}{2\,V_1} = \frac{8{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} \times 15{,}8\,\text{mL}}{2 \times 20{,}0\,\text{mL}} \approx \boxed{3{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

(valeur non arrondie : $3{,}16 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$; deux chiffres significatifs, comme C_2).