

TD : Évolution d'un système chimique

1 Applications directes du cours et révisions

App1 : Calculs de quantités de matière

1. On verse dans un bécher une masse $m = 350$ mg de poudre de fer métallique. Quelle est la quantité de matière n_{Fe} correspondante ?
2. On dispose d'un flacon contenant $V_0 = 800$ mL de solution de sulfate de cuivre contenant les ions Cu^{2+} à la concentration $C = 0,50 mol \cdot L^{-1}$. Quelle est la quantité de matière n_0 correspondante ?
3. On prélève $V = 50$ mL de cette solution. Quelle est la concentration du prélèvement ? Quelle est la quantité de matière $n_{Cu^{2+}}$ prélevée ?
4. Le prélèvement est versé dans le bécher ; une transformation chimique a lieu. À l'issue de cette transformation, on obtient du cuivre métallique en quantité de matière $n_f = 4,8$ mmol. Quelle est la masse correspondante ?
- 5.

Données : Masses molaires : $M_{Fe} = 55,8$ g/mol et $M_{Cu} = 63,5$ g/mol

App2 : Dilution et mélange

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre contenant les ions Cu^{2+} et les ions sulfate SO_4^{2-} à la même concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$. On en prélève à la pipette jaugée un volume $V_0 = 10$ mL que l'on verse dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 50$ mL. On remplit la fiole d'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1. Quelle est concentration C_1 en ions Cu^{2+} et en ions SO_4^{2-} dans la fiole ?
2. On verse le contenu de cette fiole dans un bécher. On y ajoute un volume $V_2 = 20$ mL d'une solution de sulfate de magnésium, contenant les ions Mg^{2+} et les ions SO_4^{2-} à la même concentration $C_2 = 2 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$. Calculer les concentrations des trois ions après mélange.

App3 : Transformation nucléaire

Au cours d'une réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de masse et du nombre de charge. Une transformation nucléaire est la transformation d'un élément chimique en un autre par une modification du noyau atomique de l'élément.

1. Rutherford a réalisé en 1919 la première transformation artificielle en bombardant des noyaux d'azote (isotope ${}^{14}_7N$) avec une particule α (i.e. 4_2He). Les produits obtenus sont un proton et un nouveau noyau. Écrire l'équation de transformation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?
2. Le cobalt (isotope ${}^{60}_{27}Co$ utilisé pour le traitement de certaines tumeurs cérébrales est synthétisé en bombardant du fer (isotope ${}^{58}_{26}Fe$) par des neutrons. On observe la formation d'électrons et d'atomes de cobalt. Écrire l'équation de transformation nucléaire.

App4 : Équilibrage d'équation-bilan

Équilibrer les réactions suivantes :

1. $H_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl$
2. $I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$

- $C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$ équation de la respiration
- $Ag + Br^- + H^+ = AgBr + H_2$
- $Co(CN)_6^{4-} + Sn(OH)^+ + H_3O^+ = Co(CN)_6^{3-} + Sn + H_2O$
- $Cl^- + MnO_4^- + H_3O^+ \longrightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + H_2O$

App5 : Constantes d'équilibre

Écrire les constantes d'équilibres des réactions suivantes :

- $Ni(s) + 4Co(g) = Ni(Co)_4(g)$
- $CH_3COOH(aq) + H_2O = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+$
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) = Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq)$
- $NO(g) + O_3(g) = NO_2(g) + O_2(g)$
- $AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

Écrire et relier les constantes d'équilibre de ces différentes équation-bilans : $AgCl(s) + 2NH_3(aq) = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-(aq)$ qui se décompose en $AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ et $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) = [Ag(NH_3)_2]^+$

App5 : Sens d'évolution d'une réaction chimique

On considère la réaction en phase gazeuse à $T = 573K$ dont le bilan est : $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$

La constante d'équilibre à $T = 573K$ vaut $K = 4,0 \cdot 10^{-3}$. Le mélange initial est équimolaire (1mol de chaque gaz). La pression totale à l'intérieur de l'enceinte est maintenue constante à $p = 70bar$. Indiquer si une évolution du système est possible et si oui dans quel sens.

App6 : Bilan à l'état final

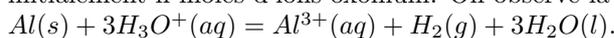
On mélange une solution de vitamine C ($C_6H_8O_6$) et une solution de diiode. À l'état initial, les quantités de matière introduites sont $n_0(C_6H_8O_6) = 6,0 \cdot 10^{-2}mmol$ et $n_0(I_2) = 1,0 \cdot 10^{-1}mmol$. La réaction qui se produit a pour équation :

$C_6H_8O_6(aq) + I_2(aq) = C_6H_6O_6(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq)$. La seule espèce colorée ici est le diiode I_2 , de couleur orange. Déterminer la composition du mélange final. Quel est sa couleur ?

2 Exercices

EX1 : Réaction d'oxydation de l'aluminium

On plonge une lame d'aluminium de masse $m = 2,7g$ dans une solution aqueuse d'acide contenant initialement n moles d'ions oxonium. On observe la réaction supposée totale :



- Faire un bilan de matière.
- Au bout d'un certain temps (date t) la masse de la lame est égale à $0,54g$. Calculer l'avancement à cette date.
- Quelle est la quantité d'hydrogène gazeux formé ?
- Quel est, exprimé en litres, le volume de dihydrogène dégagé à $298K$ sous une pression égale à $1bar$?
- Quel est le nombre d'ions H_3O^+ consommés ?
- Quel est la valeur maximale de l'avancement ξ_{max} si H_3O^+ est initialement en excès ?

Données : $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

EX2 : Du glucose dans les jus de fruit

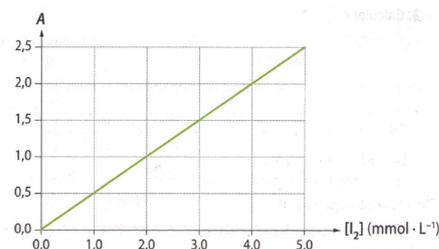
On prélève $2,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$. On y ajoute $20,0 \text{ cm}^3$ d'une solution colorée de diiode, de concentration $[I_2] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. On complète au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium, afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel.

1. Quelle est la quantité de matière n_D de diiode initialement introduit ?

Le glucose qu'on notera $R - COH$, présent dans le jus de fruit réagit avec le diiode. Il se forme des ions iodure $I^- (aq)$ et le glucose se transforme en ion gluconate $R - COO^- (aq)$. Dans le mélange étudié, on supposera que seul le diiode est coloré. Il se produit la réaction quantitative : $I_2(aq) + 3HO^-(aq) + R - COH(aq) = R - COO^- + 2H_2O(l) + 2I^-(aq)$

2. Au bout d'une demi-heure, l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant partiellement colorée. Quel est le réactif limitant ?
3. Montrer que la quantité de glucose n_G introduite peut s'écrire : $n_G = n_D - n_R$, où n_R représente la quantité de diiode n'ayant pas réagi.

On souhaite déterminer la quantité de diiode n_R n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare 5 solutions de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance A de chacune à l'aide d'un spectromètre. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe d'étalonnage $A = f([I_2])$ suivante :



4. L'absorbance du mélange étudié vaut 1,5. Déterminer la valeur de la concentration en diiode restant dans la solution. En déduire la quantité de matière de diiode restant.
5. En déduire la quantité de glucose introduite initialement.
6. Calculer la quantité de matière de glucose n'_G et la masse m_G de glucose présentes dans un litre de jus de fruit.

★ Loi de Kohlrausch ♡

Pour une solution diluée, la conductivité électrique d'un électrolyte σ est proportionnelle aux concentrations des espèces ioniques :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

avec C_i la concentration de l'ion i et λ_i sa conductivité molaire ionique.

σ son unité dans le Système international d'unités (SI) est le siemens par mètre ($1 \text{ S/m} = 1 \text{ A}^2 \text{ s}^3 \text{ m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Dans un conductimètre, la conductivité est liée à la conductance par la constante de cellule du conductimètre. La conductance $G = \frac{1}{R}$ est l'inverse de la résistance mesurée par le conductimètre. Cette résistance dépend de la surface S des électrodes et de la distance ℓ qui les sépare.

On retiendra la relation :

$$G = \underbrace{\frac{S}{\ell}}_k \sigma$$

k est la constante de cellule.

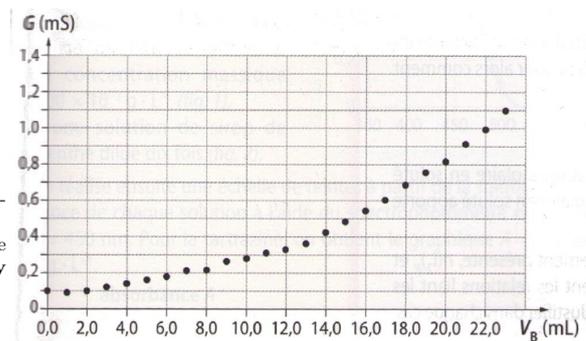
EX3 : Dosage du vinaigre

Un vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanóïque CH_3COOH (anciennement appelé acide acétique). Pour vérifier la teneur en acide d'un vinaigre, on procède à un titrage par conductimétrie. On dose un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de vinaigre dilué 20 fois par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5, 0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Avant de procéder au titrage, on ajoute 150 mL d'eau distillée dans le bécher.

1. Pourquoi faut-il ajouter 150 mL d'eau distillée ?
2. Faire un schéma du montage de titrage.
3. Détailler le protocole de dilution de la solution commerciale.

La courbe de titrage obtenue est donnée ci-contre.

4. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage.
- 5.a Interpréter l'allure de la courbe obtenue (on fera pour cela l'inventaire des espèces présentes).
- 5.b En déduire la constante de cellule et la conductivité ionique molaire manquante. **Question assez difficile, mais si vous y parvenez vous avez tout compris sur la conductimétrie.**



6. Déterminer le volume équivalent.
7. En déduire la concentration C_{Ad} en acide éthanóïque dans la solution diluée, puis celle de la solution commerciale C_A .
8. L'acidité d'un vinaigre est exprimée sur les bouteilles en degré. Un degré (1°) correspond à la présence de 1g d'acide éthanóïque dans 100g de vinaigre. Déterminer la masse d'acide éthanóïque dans 100g du vinaigre commercial.
9. En déduire son degré d'acidité. Le comparer aux 7° annoncés sur l'étiquette de la bouteille.

Données :

Couples acide/base en jeu : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$;

Conductivités molaires ioniques : $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4, 1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19, 8 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

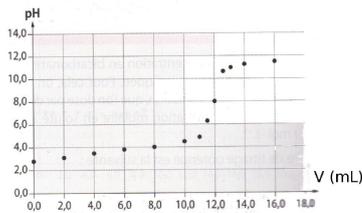
Masse volumique du vinaigre $\rho_{\text{vinaigre}} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$.

EX4 : Le lait est-il frais ?

Un lait frais est légèrement acide ($\text{pH} = 6, 7$), mais ne contient pas d'acide lactique. Au cours du temps, une partie du lactose du lait se transforme lentement en acide lactique sous l'action des lactobacilles. Ainsi, l'acidité augmente quand le lait est moins frais. Pour vérifier la fraîcheur d'un lait, on détermine sa concentration molaire C_A en acide lactique par dosage pH-métrique. Pour cela, on prélève un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de lait, que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 5, 00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'équation de la réaction de dosage s'écrit :

$$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}(aq) + \text{HO}^-(aq) = \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

La courbe de dosage est la suivante :



- Déterminer graphiquement le volume de soude $V_{B,eq}$ versé à l'équivalence.
 - En déduire la concentration molaire en acide lactique.
 - Déterminer la masse m_A d'acide lactique présente dans un litre de lait.
- L'acidité d'un lait s'exprime conventionnellement en degré Dornic, noté D . Un degré Dornic correspond à la présence de 0,10g d'acide lactique par litre de lait. Déterminer le degré Dornic du lait dosé.
 - Un lait est considéré comme frais si son acidité est inférieure à 18 D. Conclure quant à la fraîcheur du lait dosé.

EX5 : Calcul d'un quotient de réaction

Soit l'oxydation du métal zinc par une solution diluée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$), selon la réaction d'équation :



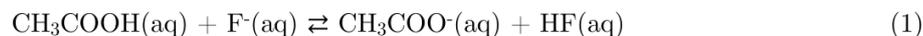
A un instant donné, on mesure les valeurs suivantes :

$$[H_3O^+] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1} ; [Zn^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} ; [Cl^-] = 400 \text{ mmol.L}^{-1} ; P(H_2) = 20 \text{ kPa.}$$

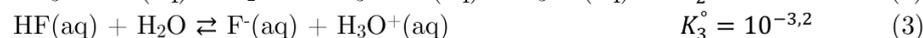
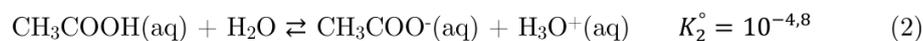
- Déterminer l'activité de chacun des constituants du système à l'instant donné.
- En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.
- La constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 2 \times 10^{25}$. Dans quel sens évolue le système ? Que dire de cette réaction chimique ?

EX6 : Réaction en solution aqueuse

On s'intéresse à une solution aqueuse obtenue à 298K par mélange d'acide éthanóïque CH_3COOH (concentration initiale $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'ions fluorure F^- (concentration initiale $c_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). La réaction (1) susceptible de se produire s'écrit :



On donne les constantes d'équilibres K_2° et K_3° relatives aux équilibres (2) et (3) suivants à 298K :



- Exprimer la constante d'équilibre notée K_1° relative à l'équilibre (1) en fonction des concentrations à l'équilibre puis en fonction de K_2° et K_3° .
- Déterminer la composition du mélange (réaction 1) à l'état d'équilibre.

3 Problème

Pb1 : Équilibre dans une boîte

L'équation de la réaction de dissociation du carbonate de calcium s'écrit :



À 800°C , la constante d'équilibre thermodynamique de cet équilibre vaut $K^{\circ} = 0,20$. On donne $R = 8,31\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Dans un récipient indéformable de volume $V = 10,0\text{L}$ vidé au préalable de son air et maintenu à la température de 800°C , on introduit $n_0 = 0,030\text{ mol}$ de carbonate de calcium. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

On réalise une seconde expérience, les conditions initiales sont identiques sauf qu'on introduit cette fois progressivement une quantité n de carbonate de calcium. On suppose qu'à chaque instant l'équilibre est atteint et on note P la pression dans la boîte.

2. Déterminer la quantité n_m minimale pour que l'équilibre soit réalisé.
3. Montrer que la courbe $P = f(n)$ est constituée de deux segments de droite dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 0,10\text{mol}$