

## Description d'un système physico-chimique et de son évolution vers un état final

Travaux Dirigés

*Ce qui compte ne peut pas toujours être compté, et ce qui peut être compté ne compte pas forcément.*  
Albert Einstein

### En autonomie : Cahier d'entraînement

- **Fondamentaux de la chimie des solutions** : [fiche 22](#) ;
- **Fondamentaux de la chimie en phase gazeuse** : [fiche 23](#) ;
- **Réactions chimiques** : [fiche 24](#) (24.1 à 24.12) ;

### Savoir-faire

#### **Savoir-faire 1 - Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes**

##### **Quantité de matière et masse molaire**

Le saccharose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  est un sucre.

Données : masse molaire atomique :  $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Q1.** Exprimer puis calculer la quantité de matière de saccharose contenue dans un morceau de sucre de masse  $m_{\text{sucre}} = 5,00 \text{ g}$ .

##### **Masse volumique**

L'acétone est un composant du dissolvant à vernis. Une masse  $m = 39,5 \text{ g}$  d'acétone occupe un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$ .

**Q2.** Exprimer puis calculer sa masse volumique  $\rho$ .

**Q3.** Calculer le volume occupé par une masse  $m' = 100 \text{ g}$  d'acétone.

##### **Pression d'un gaz et volume molaire**

**Q4.** Calculer la pression exercée par  $1,25 \text{ g}$  de diazote  $N_2$  contenu dans un flacon de volume  $V_0 = 250 \text{ mL}$  à la température  $\theta = 20^\circ\text{C}$ .

On donne la masse molaire du diazote :  $M = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q5.** Calculer le volume molaire de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression. Même question pour les conditions normales de température ( $0^\circ\text{C}$ ) et de pression (pression atmosphérique).

##### **Fraction massique**

Une bouteille de volume  $V = 2,0 \text{ L}$  de lait entier de brebis contient entre autres une masse  $m_1 = 100 \text{ g}$  de lactose,  $m_2 = 22 \text{ g}$  de sels minéraux et  $m_3 = 150 \text{ g}$  de matière grasse. La masse volumique de ce lait est  $\rho = 1030 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Q6.** Déterminer la fraction massique de ces trois composants dans le lait.

##### **Mélange de gaz**

Un mélange gazeux est constitué de diazote  $N_2$  et de dioxygène  $O_2$  ; la composition de mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est gale à  $P = 385,10^5 \text{ Pa}$ . Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression  $P' = 250,10^5 \text{ Pa}$ .

Données : masses molaires :  $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(N) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Q7.** Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

**Q8.** En déduire la fraction massique en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

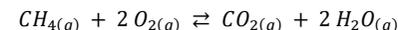
### **Savoir-faire 2 - Équilibrer des équations-bilan**

Équilibrer les équations bilan suivantes :

- Q1.**  $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$  | **Q2.**  $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$
- Q3.**  $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$  (équation de la respiration)
- Q4.**  $Ag + Br^- + H_3O^+ \rightarrow AgBr + H_2 + H_2O$
- Q5.**  $Co(CN)_6^{4-} + Sn(OH)^+ + H_3O^+ \rightarrow Co(CN)_6^{3-} + Sn + H_2O$

### **Savoir-faire 3 – Utiliser un tableau d'avancement**

On étudie la combustion du méthane, dont l'équation bilan s'écrit



avec pour conditions initiales  $n_i(CH_4) = 4,0 \text{ mol}$  et  $n_i(O_2) = 6,0 \text{ mol}$  et aucun produit.

- Q1.** Construire le tableau d'avancement en distinguant l'état initial ( $i$ ), un état en cours de réaction et l'état final ( $f$ ). On note  $\xi$  l'avancement de la réaction.
- Q2.** Déterminer toutes les quantités de matière à l'instant où  $\xi = 1,5 \text{ mol}$ .
- Q3.** Identifier le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$ .
- Q4.** On suppose que la réaction est totale : à l'état final,  $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ . En déduire la quantité de matière finale de chacune des espèces.

### **Savoir-faire 4 - Exprimer le quotient de réaction d'une réaction chimique**

Donner l'expression du quotient de réaction des réactions suivantes :

- Q1.**  $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3 H_2(g)$
- Q2.**  $H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$
- Q3.**  $2 H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + ClO^-(aq) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 3 H_2O(l)$

### **Savoir-faire 5 - Déterminer une constante d'équilibre en connaissant l'état final d'une réaction chimique**

On considère la réaction  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ .

Les pressions partielles à l'équilibre sont :  $p(NH_3) = 2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(N_2) = 8,10^3 \text{ Pa}$  et  $p(H_2) = 5,10^3 \text{ Pa}$ .

**Q1.** Calculer la constante d'équilibre.

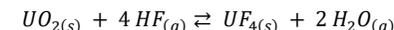
### **Savoir-faire 6 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique**

On considère la réaction  $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3 H_2(g)$ . Dans les conditions proches des conditions industrielles ( $T = 950^\circ\text{C}$  et  $P = 10 \text{ bar}$ ), on a une constante d'équilibre  $K^0 = 10,6 \cdot 10^3$ .

**Q1.** Si on insère  $n_1 = 4 \text{ mol}$  de méthane,  $n_2 = 8 \text{ mol}$  d'eau,  $n_3 = 6 \text{ mol}$  de monoxyde de carbone et  $n_4 = 2 \text{ mol}$  de dihydrogène, dans quel sens la réaction se fera-t-elle ?

### **Savoir-faire 7 - Déterminer l'état final d'une réaction totale ou quasi-totale**

On considère la réaction totale :

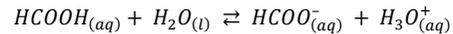


- Q1.** Si on part de  $1,0 \text{ mol}$  de dioxyde d'uranium  $UO_2$  et de  $1,0 \text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène  $HF$ , quel sera l'état final ?
- Q2.** Même question en partant de  $0,25 \text{ mol}$  de dioxyde d'uranium et de  $1,0 \text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène  $HF$ .

Donnée :  $K^0 = 6,8 \times 10^4$

### Savoir-faire 8 - Déterminer l'état final d'une réaction équilibrée en connaissant la valeur de la constante d'équilibre

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette solution est le siège de la réaction d'équation :

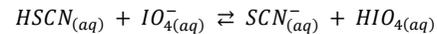


avec  $K^0 = 10^{-3,8}$  à  $25^\circ$ . A l'instant initial, aucun des produits n'est présent.

**Q1.** Déterminer la composition du système à l'équilibre.

### Savoir-faire 9 - Compétence numérique : résolution par dichotomie

La réaction en solution aqueuse entre l'acide thiocyanique  $\text{HSCN}$  et l'ion periodate  $\text{IO}_4^-$  est modélisée par l'équation de réaction :



Sa constante d'équilibre vaut  $K^0 = 0,80$ .

Initialement, le système contient les quatre participants à la réaction avec :

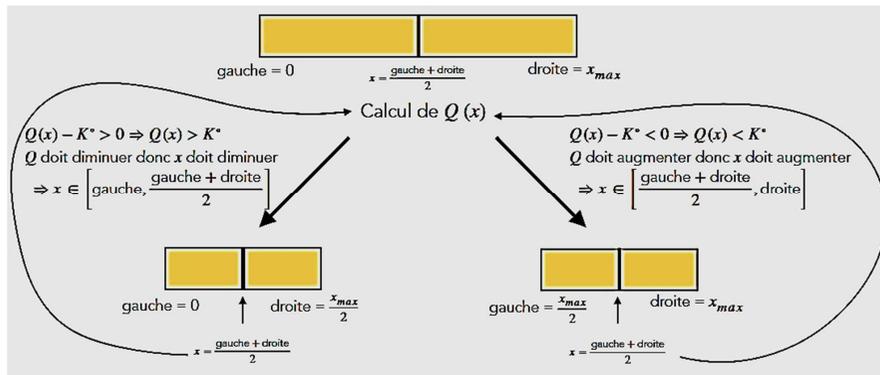
- $[\text{HSCN}]_0 = c_1 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{SCN}^-]_0 = c_3 = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{IO}_4^-]_0 = c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{HIO}_4]_0 = c_4 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q1.** Prévoir le sens d'évolution du système.

**Q2.** Faire le tableau d'avancement de la réaction en concentrations. On notera  $x$  l'avancement volumique en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tel que  $x = \frac{\xi}{V}$  où  $V$  est le volume constant de la solution. En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .

**Q3.** Etablir l'expression du quotient  $Q$  de réaction en fonction de  $x$ .

L'équilibre est atteint lorsque  $Q(x_{\text{eq}}) = K^0$ , soit  $Q(x_{\text{eq}}) - K^0 = 0$ . On va résoudre cette équation par dichotomie avec Python.



On répète le processus jusqu'à ce que  $Q(x_{\text{eq}}) - K^0 \ll \epsilon$ ,  $\epsilon$  étant très petit devant  $K^0$  et  $Q(0)$ .

**Q4.** Compléter le programme Python disponible sur le « cahier de prépa » de la classe (Chimie → C2) puis l'exécuter pour déterminer la valeur de l'avancement volumique à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ .

On peut remplacer le script mettant en œuvre la méthode par dichotomie en utilisant plus directement la fonction `bisect`.

### Méthode numérique : Fonction bisect

Si la bibliothèque `scipy.optimize` est appelée en début de script et que la fonction  $f(x)$  est définie au préalable, la commande `root = bisect(f, x_min, x_max)` permet d'obtenir **par dichotomie** la valeur de la racine (root) de la fonction  $f$  sur l'intervalle  $[x_{\text{min}}, x_{\text{max}}]$ .

**Q5.** Modifier le script pour déterminer la valeur de l'avancement volumique à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$  en utilisant la fonction `bisect` (penser à appeler la bibliothèque correspondante).

**Q6.** Modifier le programme pour retrouver le résultat du savoir-faire 8.

### Savoir-faire 9 - Manipulation de constantes d'équilibre

On donne les constantes d'équilibre associées aux transformations suivantes :

- (1)  $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgBr}_{(s)}$   $K_1^0 = 10^{12}$
- (2)  $\text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{CN}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(aq)}$   $K_2^0 = 10^{21}$
- (3)  $2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$   $K_3^0 = 10^{27}$

**Q1.** En déduire les constantes d'équilibre des réactions :

- (A)  $\text{AgBr}_{(s)} + 2 \text{CN}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)}$
- (B)  $2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{Br}^-_{(aq)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

### Savoir-faire 10 - Exploiter un titrage

L'ibuprofène est un acide noté  $R - \text{COOH}$ .

On réalise le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'ibuprofène 400 mg :

- On réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- On sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- On introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- Le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration molaire apportée  $c_b = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

• Le titrage est suivi par pH-métrie.

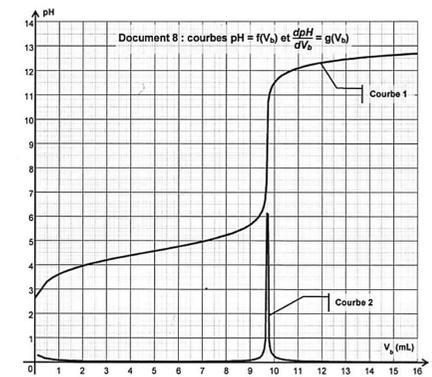
**Q1.** Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

**Q2.** Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

**Q3.** Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

**Q4.** Déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde  $n_E(\text{HO}^-)$  versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière  $n_i(R - \text{COOH})$  d'ibuprofène titré.

**Q5.** Déduire des résultats précédents la masse  $m$  d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

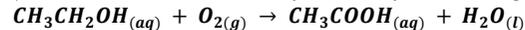


**Données :**  
Masse molaire de l'ibuprofène :  $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Exercices incontournables

### Exercice 1. Obtention du vinaigre

Mycoderma aceti est un microorganisme responsable de la fermentation acétique de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en acétate (en présence d'air). Dans un vinaigrier (récipient pourvu d'une mère de mycoderma aceti), du vin est mis à fermenter pour fabriquer du vinaigre selon la réaction :



On place dans ce vinaigrier 2,0 litres de vin à 11° dépourvu au départ d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1° correspond à une fraction massique de 1%). On suppose que le vin n'est constitué que d'eau et d'éthanol.

Q1. Sachant que  $\rho_{\text{ethanol}} = 0,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , montrer que la masse d'éthanol placée au départ dans le vinaigrier vaut 214 g.

Au bout d'une semaine, les analyses montrent qu'il reste 139 g d'éthanol dans le vinaigrier.

Q2. Déterminer l'avancement de la réaction  $\xi_1$  correspondant. En déduire la masse d'acide acétique formée.

Q3. Quelles sont les masses d'alcool restante et d'acide obtenue pour un avancement  $\xi_2 = 1,25 \text{ mol}$  ?

Q4. Quel sera l'avancement final de la réaction lorsque la totalité de l'alcool aura été transformée en vinaigre ?

Q5. Sachant que  $\rho_{\text{acide acétique}} = 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , déterminer le volume d'eau à ajouter pour obtenir un vinaigre à 6° lorsque la fermentation est totale.

### Exercice 2. Quotient de réaction et évolution d'un système

Soit l'oxydation du métal cuivre par une solution d'acide nitrique,  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$ , selon la réaction d'équation :  $3 \text{Cu}_{(s)} + 8 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 2 \text{NO}_3^-_{(aq)} \rightleftharpoons 3 \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{NO}_{(g)} + 12 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut, à 25°C,  $K^0 = 10^{63}$ .

A un instant donné :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_3^-] = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P(\text{NO}) = 15 \text{ kPa}$ .

Q1. Exprimer le quotient de réaction de cette réaction en supposant le gaz parfait, la solution diluée et le solide seul dans sa phase. Faire l'application numérique.

Q2. Le système est-il à l'équilibre ? Si non, quel est le sens d'évolution du système ?

### Exercice 3. Ions sulfate dans une eau minérale

On se propose de déterminer la concentration en masse  $C_{m1}$  des ions sulfate présents dans une eau minérale.

Pour cela, on réalise un titrage des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  contenus dans un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  d'eau minérale par une solution aqueuse de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$ ,  $2 \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , avec suivi conductimétrique.

Le volume  $V_1$  est complété par 150 mL d'eau distillée ajoutés au mélange réactionnel.

Sur la courbe de titrage, on détermine un volume équivalent  $V_E = 14,3 \text{ mL}$ .

#### Données

- Les ions  $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  réagissent en formant un précipité de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_{4(s)}$ .
- Masse molaire de l'ion sulfate :  $M = 96,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- D'après les normes de potabilité de l'Union européenne, la concentration en masse en ion sulfate d'une eau potable ne doit pas dépasser  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Q1. Quelle est la solution titrante et la solution titrée ? Préciser leur place dans le dispositif de titrage.

Q2. Préciser la nature des réactifs titrant et titré, puis écrire la réaction support du titrage. Quelles conditions doit-elle satisfaire ?

Q3. À quoi sert l'ajout de 150 mL d'eau distillée ?

Q4. Déterminer la concentration  $c_1$ , puis la concentration en masse  $C_{m1}$  des ions sulfate dans cette eau minérale.

Q5. Cette eau minérale est-elle potable relativement aux normes de l'Union européenne ?

## Exercices d'entraînement

### Exercice 4. Synthèse de l'ammoniac

La synthèse industrielle de l'ammoniac en phase gazeuse se fait selon le procédé HABER-BOSCH à partir de diazote et de dihydrogène :  $\text{N}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)}$

Q1. Ajuster l'équation de réaction ci-dessus.

Initialement, le milieu réactionnel contient  $n_1 \text{ mol}$  de  $\text{N}_{2(g)}$ ,  $n_2 \text{ mol}$  de  $\text{H}_{2(g)}$  et  $n_3 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_{3(g)}$ .

Q2. Etablir le tableau de l'avancement de la réaction en introduisant l'avancement  $\xi$  (en mol).

On opère dans des conditions telles qu'initialement  $n_1 = n_2 = n_3 = 12 \text{ mol}$ . Expérimentalement, on constate qu'à la fin de la réaction, la quantité de matière en ammoniac a augmenté de 50 % par rapport à la valeur initiale.

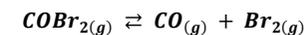
Q3. Calculer l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$  de la réaction.

Q4. Calculer l'avancement final  $\xi_f$  de la réaction. La réaction est-elle totale ou limitée ? En déduire le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction.

Q5. Calculer les quantités de matière finales de chacun des participants de la réaction.

### Exercice 5. Décomposition d'une espèce, exemple de déplacement d'équilibre

Un récipient de volume 2,00 L contient initialement 0,500 mol de  $\text{COBr}_{2(g)}$ , qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

Q1. Déterminer la composition du système à l'équilibre, sachant que la réaction est un équilibre chimique dont la constante d'équilibre à 346 K vaut  $K^0 = 5,46$ .

Q2. Calculer le pourcentage de  $\text{COBr}_{2(g)}$  décomposé à cette température.

Q3. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00 mol de monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et prévoir l'évolution ultérieure du système.

Q4. Déterminer la nouvelle composition du système à l'état final.