

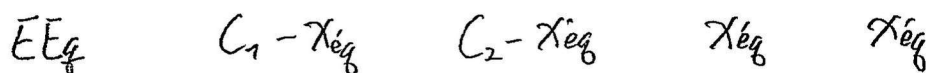
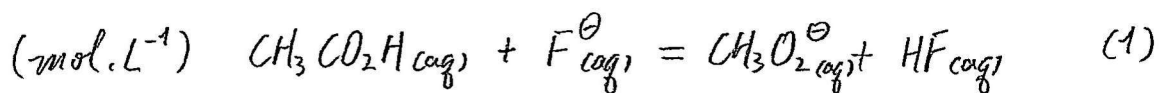
## DL2 corrigé

### Partie I. Réaction en solution aqueuse

1. le bilan de réaction (1) = (2) - (3), alors  $K_1^0 = \prod_i K_i^{\alpha_i}$ ,  $i \in \{2, 3\}$

$$K_1^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0} = 10^{-1,6}$$

2. Nous dressons le tableau d'avancement en avancement volumique  $x = \frac{\xi}{V}$ ,  $V$  est le volume de la solution.



Nous retrouvons la constante d'équilibre  $K_1^0$  dans l'état final.

$$K_1^0 = \prod_i \alpha_i^{\nu_i} = \left(\frac{x_{\text{eq}}}{C^0}\right) \left(\frac{x_{\text{eq}}}{C^0}\right) \left(\frac{C_1 - x_{\text{eq}}}{C^0}\right)^{-1} \left(\frac{C_2 - x_{\text{eq}}}{C^0}\right)^{-1} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(C_1 - x_{\text{eq}})(C_2 - x_{\text{eq}})}$$

avec  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cette équation permet le calcul de  $x_{\text{eq}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Donc l'état d'équilibre est décrit par les concentrations :

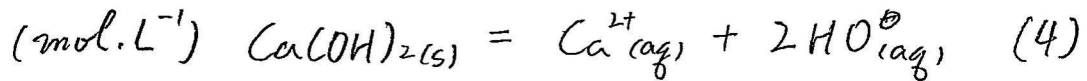
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}] = [\text{HF}] = x_{\text{eq}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = C_1 - x_{\text{eq}} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^{\ominus}] = C_2 - x_{\text{eq}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. le tableau d'avancement en avancement volumique

$$\chi = \frac{z}{V}, \text{ à la réaction (4)}$$



alors, on exprime :  $K_4^{\circ} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i} = \left(\frac{\chi_{\text{eq}}}{C^{\circ}}\right) \left(\frac{2\chi_{\text{eq}}}{C^{\circ}}\right)^2 \cdot 1^{-1} = \frac{4\chi_{\text{eq}}^3}{C^{\circ 3}} = 10^{-5,2}$   
à 298K.  $C^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A. N.

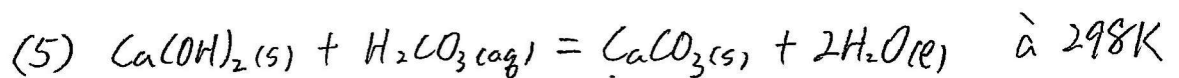
$$\chi_{\text{eq}} \simeq 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'état d'équilibre est donc décrit :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \chi_{\text{eq}} \simeq 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^{\ominus}] = 2\chi_{\text{eq}} \simeq 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. La réaction (5) mise en jeu dans la carbonatation du béton s'écrit :



La réaction (5) est une combinaison de réactions :

$$(5) = (4) + (7) + (8) - (6) - 2 \cdot (9)$$

$$\text{On a donc } K_5^{\circ} = \prod_i K_i^{\circ \alpha_i} = K_4^{\circ} \cdot K_7^{\circ} \cdot K_8^{\circ} \cdot K_6^{\circ -1} \cdot K_9^{\circ -2}$$

$$\text{Application numérique : } K_5^{\circ} = 10^{14,5}$$

## DL n°2

### Métallurgie du zinc

1.1.  $K_1^0(1183K) = 4,70 \cdot 10^{15} \gg 10^3$  donc la réaction est quantitative.

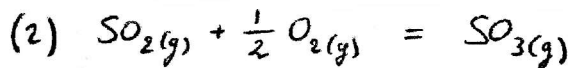
Remarque  $K_1^0 = \frac{P_{SO_2,eq} \cdot P^{0/2}}{P_{O_2,eq}^{3/2}} = 4,70 \cdot 10^{15} \Rightarrow P_{O_2,eq} \ll P_{SO_2,eq}$

donc  $O_2$  est presque complètement consommé à l'équilibre si  $P_{O_2,0} \approx 1 \text{ bar}$ .

1.2.  $K_1^0(T) = \exp\left[\frac{53,1 \cdot 10^3}{T} - 8,8\right]$  donc quand  $T$  augmente,  $K_1^0$  diminue : la réaction (1) est exothermique ; elle dégage de la chaleur donc le milieu s'échauffe.

2.1.  $SO_2$  et  $O_2$  sont en proportions stœchiométriques

$$\Rightarrow n_{O_2,0} = \frac{1}{2} n_{SO_2,0}$$



état initial  $n_{SO_2,0} \quad \frac{1}{2} n_{SO_2,0} \quad 0$

équilibre  $n_{SO_2,0} - \xi_{eq} \quad \frac{1}{2} n_{SO_2,0} - \frac{1}{2} \xi_{eq} \quad \xi_{eq}$

taux d'avancement à l'équilibre :

$$\tau_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}}$$

$$\text{et } \xi_{max} = n_{SO_2,0}$$

$$\text{Donc } \begin{cases} n_{SO_2,eq} = n_{SO_2,0} (1 - \tau_{eq}) \\ n_{O_2,eq} = \frac{n_{SO_2,0}}{2} (1 - \tau_{eq}) \\ n_{SO_3,eq} = n_{SO_2,0} \cdot \tau_{eq} \end{cases}$$

quantité totale de gaz :

$$n_{tot} = \frac{n_{SO_2,0}}{2} (3 - \tau_{eq})$$

$$K_2^0 = \frac{P_{SO_3,eq} P^{0/2}}{P_{SO_2,eq} \cdot P_{O_2,eq}^{1/2}} = \frac{n_{SO_3,eq}}{n_{SO_2,eq} \cdot n_{O_2,eq}^{1/2}} \cdot \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2} = \frac{n_{SO_3,eq} \cdot n_{tot}^{1/2}}{n_{SO_2,eq} \cdot n_{O_2,eq}^{1/2}} \cdot \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$$

$$= \frac{\tau_{eq} \cdot (3 - \tau_{eq})^{1/2}}{(1 - \tau_{eq})^{3/2}}$$

car.  $P = 1 \text{ bar}$

$$\text{et } K_2^0(1183K) = 0,29$$

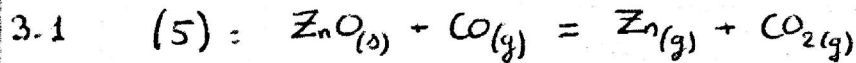
$$\text{Donc } \tau_{eq} = 0,14 \quad (\text{avec la calculatrice})$$

2.2. Pour savoir si la réaction (1) se produit dans le sens inverse, on calcule  $Q_1$ .

$$Q_1 = \frac{P_{SO_2} \cdot P^{1/2}}{P_{O_2}^{3/2}} = \frac{x_{SO_2}}{x_{O_2}^{3/2}} \cdot \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2} = \frac{n_{SO_2,0}(1-\tau_1) \cdot \left[\frac{n_{SO_2,0}(3-\tau_1)}{2}\right]^{1/2}}{\left[\frac{n_{SO_2,0}(1-\tau_1)}{2}\right]^{3/2}} \cdot \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$$

$$= \left[2 \cdot \frac{(3-\tau_1)}{(1-\tau_1)}\right]^{1/2} \cdot \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2} = 3,66$$

$Q_1 < K_1^0$  Donc la réaction (1) ne peut pas se produire dans le sens inverse.



3.2 On remarque que (5) =  $\frac{(4) - (3)}{2}$ , donc  $K_5^0 = \left(\frac{K_4^0}{K_3^0}\right)^{1/2}$

Donc  $K_5^0(1163K) = 0,0171$

4.1.  $K_6^0 = \frac{P_{Zn,g}}{P^0} = \frac{P_{sat}}{P^0}$

Avec une régression linéaire (par la calculatrice), on a pour

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P^0}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad R^2 = 0,9997 > 0,999$$

donc on peut écrire  $\ln K_6^0 = \frac{\alpha}{T} + \beta$

et  $\begin{cases} \alpha = -14,5 \cdot 10^3 K \\ \beta = 12,3 \end{cases}$

4.2 À 298K,  $P_{Zn} = P_{sat} = K_6^0(298K) \cdot P^0 = 1,62 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$

On ne forme pas  $ZnO_{(s)}$  si la réaction (5) se fait dans le sens direct

$$\Leftrightarrow Q_5 < K_5^0(298K)$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} < \frac{K_5^0(298K) \cdot P^0}{P_{Zn}} = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Donc on ne forme pas  $ZnO_{(s)}$  si  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} < 1,2 \cdot 10^{-12}$