

TD3 : Transformation chimique – corrigé

Exercice 1 : ÉQUILIBRER UNE RÉACTION CHIMIQUE

- $2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{Fe}$
- $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
- $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Exercice 2 : ÉQUILIBRER UNE AUTRE RÉACTION CHIMIQUE

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
- $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$

Exercice 3 : CONSTANCE D'ÉQUILIBRE

- $K = \frac{p(\text{NH}_3)^2 p^\circ{}^2}{p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3}$
- $K = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_6)p^\circ{}^2}{p(\text{H}_2)^3}$
- $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]c^\circ}{[\text{Ag}^+]^2}$
- $K = \frac{p(\text{CO}_2)p^\circ{}^2}{p(\text{CH}_4)p(\text{O}_2)^2}$
- $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{c^\circ{}^2}$

Exercice 4 : LA CONSTANCE D'ÉQUILIBRE EST-ELLE CONSTANCE ?

La constante d'équilibre est donnée par : $K = \frac{p(\text{PCl}_5)p^\circ}{p(\text{Cl}_2)p(\text{PCl}_3)}$

Pour les 4 expériences, on trouve $K \simeq 4,5$. Et on vérifie donc que la constante d'équilibre est bien une *constante* indépendante de l'expérience considérée.

Exercice 5 : DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE

- Tableau d'avancement :

	H_2	+	I_2	=	2HI
état initial	0.200		0.200		0.0
état final	$0.200 - \xi_f$		$0.200 - \xi_f$		$2\xi_f$

La constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}p_{\text{I}_2}} = 49.5$

D'après la relation des gaz parfaits, on a : $n_i = \frac{p_i V}{RT}$, la constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2}n_{\text{I}_2}} = \frac{4\xi_f^2}{(0,200 - \xi_f)^2} = 49,5.$$

On a une équation du second degré :

$$45,5\xi_f^2 - 19,8\xi_f + 1,98 = 0, \text{ dont la résolution donne : } \xi_f = \frac{19,8 - \sqrt{\Delta}}{91} = 0.156 \text{ mol (on garde la solution inférieure à } 0,200 \text{ mol). D'où : } n(\text{HI}) = 2\xi = 0,312 \text{ mol et } n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 0,200 - \xi_f = 0,044 \text{ mol}$$

- À la fin de la réaction, il y a $n(\text{N}_2\text{O}_4)_f = 0,075 \times 5 = 0,375$ mol. On a donc le tableau d'avancement suivant :

	N_2O_4	=	2NO_2
état initial	0,625		0,0
état final	0,375		0,500

La constante d'équilibre est donnée par : $K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)p^\circ} = \frac{n(\text{NO}_2)^2}{n(\text{N}_2\text{O}_4)} \frac{RT}{p^\circ V} \simeq 3,3$.

- Tableau d'avancement :

	CO_2	+	H_2	=	CO	+	H_2O
état initial	1,00		1,00		0.0		0.0
état final	$1,00 - \xi_f$		$1,00 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

On calcule la constante d'équilibre :

$$K = \frac{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)} = \frac{\xi_f^2}{(1,00 - \xi_f)^2}$$

Il est possible de résoudre l'équation du second degré, ou bien de procéder de la façon suivante :

$$K = \frac{\xi_f^2}{(1,00 - \xi_f)^2} \Leftrightarrow K(1,00 - \xi_f)^2 = \xi_f^2 \Leftrightarrow \sqrt{K}(1,00 - \xi_f) = \pm \xi_f$$

et donc on a : $\xi_f = \frac{1,00\sqrt{K}}{\sqrt{K} \pm 1}$. \sqrt{K} étant plus petit que 1 nous gardons la valeur positive de ξ_f

On obtient : $\xi_f = \frac{1,00\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} = 4,68 \times 10^{-1}$ mol

- Le tableau d'avancement est :

	$2\text{H}_2\text{O}$	=	2H_2	+	O_2
état initial	2		0,0		0,0
état final	$2 - 2\xi_f$		$2\xi_f$		ξ_f

où la constante d'équilibre est $K = 6,00 \times 10^{-28}$.

La valeur de la constante d'équilibre nous permet de dire que la réaction est très limitée, nous pouvons considérer que l'eau ne se décomposera quasiment pas, soit : $2 - 2\xi_f \simeq 2$. On a donc :

$$K = \frac{p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 p^\circ} = \frac{n(\text{H}_2)^2 n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})^2} \frac{RT}{V p^\circ} = \frac{4\xi_f^3}{(2 - 2\xi_f)^2} \frac{RT}{V p^\circ} \simeq \frac{4\xi_f^3}{2^2} \frac{8.31 \times 773}{5 \times 10^{-3} \times 10^5}.$$

$$\text{Soit : } \xi_f = \left(\frac{5 \times 10^{-3} \times 2^2 K}{4 \times 8.31 \times 773} \right)^{1/3} = 3,60 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

Donc : $n(\text{O}_2) = 3,60 \times 10^{-10}$ mol ; $n(\text{H}_2) = 7,20 \times 10^{-10}$ mol et $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,00$ mol

La résolution numérique de l'équation donne $\xi_f = 3,601\,197\,269\,939\,443\,6 \times 10^{-10}$ mol contre $\xi_f = 3,601\,197\,270\,804\,8 \times 10^{-10}$ mol lorsque l'on considère la réaction comme très limitée, ce qui montre que l'approximation faite est tout à fait justifiée.

Exercice 6 : OXYDATION DU FER

- On commence par établir un tableau d'avancement

	3Fe(s)	+	$4\text{H}_2\text{O(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$	+	$4\text{H}_2\text{(g)}$
État initial	n_0		n_1		0		0
État initial	$n_0 - 3\xi$		$n_1 - 4\xi$		ξ		4ξ

La constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{(p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{(n_{\text{H}_2}RT/V)^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}}RT/V)^4} = \frac{(n_{\text{H}_2})^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad (1)$$

En utilisant $n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}}$ et $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$, on trouve

$$K = \left(\frac{m_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2}} \right)^4 \approx 2,94 \times 10^{-3} \quad (2)$$

2. Pour que l'état final soit un état d'équilibre, il faut que H_2O ne soit pas le réactif limitant. Or, avec les notations de la question précédente, on a

$$n_1 - 4\xi = n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{or} \quad 4\xi = \frac{n_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \quad \text{donc} \quad n_1 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \approx 2,91 \text{ mol} \quad (3)$$

Et on doit avoir $n_{\text{Fe}}(\text{état final}) > 0$. Déterminons la valeur de ξ dans l'état final, lorsqu'on atteint un état d'équilibre. On a

$$\left(\frac{4\xi_f}{n_1 - 4\xi_f} \right)^4 = K \Leftrightarrow \frac{4\xi_f}{n_1 - 4\xi_f} = K^{1/4} \Leftrightarrow \xi_f = n_1 \frac{K^{1/4}}{4(1 + K^{1/4})} \approx 1,38 \times 10^{-1} \text{ mol} \quad (4)$$

Pour atteindre un état d'équilibre, il faut que $n_0 > 3\xi_f \approx 4,13 \times 10^{-1} \text{ mol}$ soit une masse de fer minimale de $m_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}}n_0 \approx 23,1 \text{ g}$

Exercice 7 : FLUORATION DU DIOXYDE D'URANIUM

1. Tableau d'avancement

	$\text{UO}_2(\text{s})$	+	$4\text{HF}(\text{g})$	=	$\text{UF}_4(\text{s})$	+	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
état initial	n_0		n_0		0,0		0,0
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - 4\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$

où ξ est l'avancement et ξ_f l'avancement à l'état final.

La constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{HF}}^{\text{eq}})^4}$, avec p_i la pression partielle qui s'exprime comme : $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}^g} p_0$ (car la pression totale est maintenue à p_0)

À l'équilibre on a : $n_{\text{tot}}^g = (n_0 - 4\xi_f) + 2\xi_f = n_0 - 2\xi_f$.

Soit : $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} = \frac{2\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$ et $p_{\text{HF}}^{\text{eq}} = \frac{n_0 - 4\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$.

La constante d'équilibre s'écrit alors : $K = \frac{(2\xi_f)^2 (n_0 - 2\xi_f)^4}{(n_0 - 2\xi_f)^2 (n_0 - 4\xi_f)^4} = \frac{(2\xi_f)^2 (n_0 - 2\xi_f)^2}{(n_0 - 4\xi_f)^4} = 6,8 \times 10^4$

La constante d'équilibre étant élevée, on peut supposer que la réaction est presque totale. Le fluorure d'hydrogène étant ici le réactif limitant, on peut approximer la valeur de ξ_f à 0,25 mol (on considère alors que HF est totalement consommé). De même, on peut supposer que la quantité de gaz total est d'environ $n_0/2$ car pour deux moles de HF consommées on a une mole de H_2O créée.

On a alors : $\frac{(2\xi_f)^2 (n_0 - 2\xi_f)^2}{(n_0 - 4\xi_f)^4} \simeq \frac{(2 \times 0,25)^2 (0,50)^2}{(n_0 - 4\xi_f)^4} \simeq 6,8 \times 10^4 \Leftrightarrow (n_0 - 4\xi_f)^4 = \frac{(0,50)^4}{6,8 \times 10^4}$.

Soit $\xi_f \simeq 0,242 \text{ mol}$.

On en déduit les quantités de matières finales :

$n(\text{UO}_2) = n_0 - \xi_f = 0,76 \text{ mol}$; $n(\text{HF}) \simeq 0,03 \text{ mol}$; $n(\text{UF}_4) \simeq 0,24 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 0,48 \text{ mol}$

2. La différence est qu'ici, le réactif limitant n'est plus HF mais UO_2 . On suppose alors que $\xi_f \simeq 0,10 \text{ mol}$ et on obtient : $n(\text{UO}_2) = 0,00 \text{ mol}$; $n(\text{HF}) = 0,60 \text{ mol}$; $n(\text{UF}_4) = 0,10 \text{ mol}$ et $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,20 \text{ mol}$

Exercice 8 : ACIDE ÉTHANOÏQUE ET IONS FLUORURE

1. L'équilibre (1) étudié est une combinaison des bilans (2) et (3).

$$\text{On a : } K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HF}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{F}^-]} = \underbrace{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}_{K_2} \times \underbrace{\frac{[\text{HF}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}}_{1/K_3} = \frac{K_2}{K_3} = 10^{-1,6}$$

2. Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
état initial	c_1V		c_2V		0		0
état final	$c_1V - \xi_f$		$c_2V - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

On exprime la constante d'équilibre K_1 :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HF}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{F}^-]} = \frac{(\xi_f/V)^2}{(c_1 - \xi_f/V)(c_2 - \xi_f/V)}$$

En isolant ξ_f/V , on a une équation du second degré dont on garde la solution positive et on trouve : $\xi/V = 9,58 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$

D'où : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HF}] \simeq 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ et $[\text{F}^-] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$

Exercice 9 : LE BÉTON

1. On établit le tableau d'avancement en considérant l'excès d'hydroxyde de calcium.

	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	=	Ca^{2+}	+	2HO^-
état initial	excès		0		0
état final	excès		ξ_f		$2\xi_f$

et la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_3 = \frac{1}{c^{\circ 3}} [\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = \frac{1}{c^{\circ 3}} \frac{\xi_f}{V} \times \left(\frac{2\xi_f}{V} \right)^2 = \frac{1}{c^{\circ 3}} \times 4 \left(\frac{\xi_f}{V} \right)^3$$

On en déduit la valeur de l'avancement volumique final :

$\xi_f/V = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. D'où : $[\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ et $[\text{HO}^-] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$

2. L'équation de carbonatation du béton est : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$

On peut l'écrire comme une combinaison linéaire des autres équations et en déduire l'expression de sa constante d'équilibre (6) = (3) + (1) + (4) - (2) - 2 × (5), d'où : $K_6 = \frac{K_3 K_1 K_4}{K_2 (K_5)^2} = 10^{14,5}$