

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 : CONSTANTE 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 CONSTANTE D'ÉQUILIBRE EST-ELLE CONSTANTE ?

La constante d'équilibre est donnée par :

$$K = \frac{p(\text{PCl}_5) p^{\circ}}{p(\text{Cl}_2) p(\text{PCl}_3)} \quad (1)$$

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

Exercice 5 : DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE

- On commence par établir un tableau d'avancement :

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
état initial	$n_0 = 0,200 \text{ mol}$		$n_0 = 0,200 \text{ mol}$		0
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - \xi_f$		$2\xi_f$

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 :

$$K = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{4\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2} = 49,5. \quad (1)$$

On a une équation du second degré :

$45,5\xi_f^2 - 19,8\xi_f + 1,98 = 0$, 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 : $\overline{n(\text{HI})} = 2\xi = 0,312 \text{ mol}$ et $\rightarrow \overline{n(\text{H}_2)} = \overline{n(\text{I}_2)} = 0,200 - \xi_f = 0,044 \text{ mol}$.

- À la fin de la réaction, il y a $n(\text{N}_2\text{O}_4)_f = 0,075 \times 5 = 0,375 \text{ mol}$. 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	$n_0 = 1,00 \text{ mol}$		$n_0 = 1,00 \text{ mol}$		0.0		0.0
état final	$n_0 - \xi_f$		$1,00 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

On exprime la constante d'équilibre :

$$K = \frac{p(\text{CO}) p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) p(\text{H}_2)} = \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2}$$

On résout l'équation pour trouver ξ_f :

$$K = \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2} \Leftrightarrow K(n_0 - \xi_f)^2 = \xi_f^2 \Leftrightarrow \sqrt{K}(n_0 - \xi_f) = \pm \xi_f$$

et donc on a : $\xi_f = \frac{n_0 \sqrt{K}}{\sqrt{K} \pm 1}$. \sqrt{K} étant plus petit que 1 nous gardons la valeur positive de ξ_f

On obtient : $\xi_f = \frac{n_0 \sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} = 4,68 \times 10^{-1} \text{ mol}$

- Le tableau d'avancement est :

	$2\text{H}_2\text{O}$	$=$	2H_2	+	O_2
état initial	$n_0 = 2 \text{ mol}$		0,0		0,0
état final	$n_0 - 2\xi_f$		$2\xi_f$		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 :

$$K = \frac{p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 p^{\circ}} = \frac{n(\text{H}_2)^2 n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})^2} \frac{RT}{V p^{\circ}} = \frac{4\xi_f^3}{(n_0 - 2\xi_f)^2} \frac{RT}{V p^{\circ}} \simeq \frac{4\xi_f^3}{n_0^2} \frac{RT}{p^{\circ} V}.$$

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

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

La résolution numérique de l'équation donne $\xi_f = 3,601\,197\,269\,939\,443\,6 \times 10^{-10} \text{ mol}$ contre $\xi_f = 3,601\,197\,270\,804\,8 \times 10^{-10} \text{ mol}$ 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

1. On commence par établir un tableau d'avancement

	3 Fe(s)	+	4 H ₂ O(g)	\rightleftharpoons	Fe ₃ O ₄ (s)	+	4 H ₂ (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 la quantité de matière de Fe(s) à l'équilibre soit positive ,donc $n_0 > 3\xi_f$. On peut déterminer ξ_f à partir de la quantité de matière de H₂ à l'équilibre calculée dans la question précédente (on suppose que l'état d'équilibre est atteint) :

$$\xi_f = \frac{n(\text{H}_2)}{4} = \frac{m(\text{H}_2)}{4M(\text{H}_2)} \quad (3)$$

Et on doit avoir

$$n_0 - 3\xi_f > 0 \quad \text{soit} \quad n_0 > 3\xi_f \quad \text{donc} \quad n_0 > \frac{3}{4} \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} \approx 0,413 \text{ mol} \quad (4)$$

Ce qui correspond à 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

	UO ₂ (s)	+	4 HF(g)	=	UF ₄ (s)	+	2 H ₂ O(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 : $K = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}})^2 p^{\circ 2}}{(p_{\text{HF}}^{\text{eq}})^4}$, 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 H₂O créée.

On a alors :

$$\frac{(2\xi_f)^2 (n_0 - 2\xi_f)^2}{(n_0 - 4\xi_f)^4} \approx \frac{(2 \times 0,25)^2 (0,50)^2}{(n_0 - 4\xi_f)^4} \approx 6,8 \times 10^4 \Leftrightarrow (n_0 - 4\xi_f)^4 = \frac{(0,50)^4}{6,8 \times 10^4} \quad (1)$$

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

On en déduit les quantités de matières finales :

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

2. La différence est qu'ici, le réactif limitant n'est plus HF mais UO₂. On suppose alors que $\xi_f \approx 0,10 \text{ mol}$ 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). On a :

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

2. Tableau d'avancement :

	CH ₃ COOH	+	F ⁻	=	CH ₃ COO ⁻	+	HF
état initial	$c_1 V$		$c_2 V$		0		0
état final	$c_1 V - \xi_f$		$c_2 V - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

On exprime la constante d'équilibre K_1 :

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

En isolant ξ_f/V , on a une équation du second degré dont on garde la solution positive et on trouve :

$$\xi_f/V = 9,58 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$$

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

Exercice 9 : SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

1. Tableau d'avancement

	3 H ₂	+	N ₂	\rightleftharpoons	2 NH ₃	n_{gaz}
État initial	$3n_0$		n_0		0	$4n_0$
État final	$3(n_0 - \xi)$		$n_0 - \xi$		2ξ	$4n_0 - 2\xi$

2. On écrit l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{\left(\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ} \right)^3 \left(\frac{p(\text{N}_2)}{p^\circ} \right)} = \frac{(2\xi)^2 (4n_0 - 2\xi)^2}{27(n_0 - \xi)^4} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 \quad (1)$$

Or, on a $\alpha = \frac{n_0 - \xi}{n_0}$, donc $\xi = n_0(1 - \alpha)$. On remplace ξ par cette expression dans (1) et on obtient :

$$K = \frac{4}{27} \frac{(1 - \alpha)^2 (1 + \alpha)^2}{\alpha^4} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 = \frac{4}{27} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 \left(\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} \right)^2 \quad (2)$$

La résolution de cette équation donne

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + A}} \quad \text{avec} \quad A = \frac{\sqrt{27K} P}{2 p^\circ} \quad \text{soit} \quad \alpha \approx 0,43 \quad (3)$$

3. Le taux de conversion de N₂ est $\beta = 1 - \alpha = 0,57$. Pour une pression de $P = 1 \text{ bar}$, on trouve $\beta = 0,02$, ce qui est beaucoup plus faible et qui justifie que l'on effectue la réaction sous une forte pression.

Exercice 10 : LE BÉTON

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

	Ca(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 : $\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$

On peut l’écrire comme une combinaison linéaire des autres équations et en déduire l’expression de sa constante d’équilibre $(6) = (3) + (1) + (4) - (2) - 2 \times (5)$, d’où :

$$K_6 = \frac{K_3 K_1 K_4}{K_2 (K_5)^2} = 10^{14,5}$$

(1)

Exercice 11 : DIMÉRISATION DU CHLORURE DE FER

1. On commence par établir un tableau d’avancement de la réaction :

	$2\text{FeCl}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	Fe_2Cl_6	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	n_0		0	n_0
État final	$n_0 - \alpha_e n_0$		$\alpha_e n_0 / 2$	$n_0 - \alpha_e n_0 / 2$

La densité du mélange final s’écrit comme :

$$d = \frac{1}{M(\text{air})} (x_{\text{FeCl}_3} M(\text{FeCl}_3) + x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} M(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)) = \frac{n_0(1 - \alpha_e)M(\text{FeCl}_3) + \alpha_e n_0 / 2 M(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}{n_0(1 - \alpha_e / 2)M(\text{air})} \tag{1}$$

En notant que $M(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = 2M(\text{FeCl}_3)$, on obtient

$$d = \frac{M(\text{Fe}_2\text{Cl}_3)}{(1 - \frac{\alpha_e}{2})M(\text{air})}$$

(2)

2. On exprime la constante d’équilibre en fonction des pression partielles, puis des quantités de matière :

$$K^\circ = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p^\circ}{p^2(\text{FeCl}_3)} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)/n_{\text{tot,gaz}}p_0p^\circ}{(n(\text{FeCl}_3)/n_{\text{tot,gaz}}p_0)^2} \tag{3}$$

En utilisant les quantités de matière du tableau d’avancement, on trouve

$$K^\circ = \frac{\frac{\alpha_e}{2} \left(1 - \frac{\alpha_e}{2} \right)}{(1 - \alpha_e)^2}$$

(4)

Avec la question 1, on trouve $\alpha_e = 0,93$ et on en déduit $K^\circ = 51$.