TD3 : Transformation chimique – corrigé

Exercice 1 : Équilibrer une réaction chimique

1. $2\,NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2\,NO + 3\,H_2O$
2. $4\,CO + Fe_3O_4 \longrightarrow 4\,CO_2 + 3\,Fe$
3. $Cu_2S + 2\,Cu_2O \longrightarrow 6\,Cu + SO_2$
4. $CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\,H_2$
5. $2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4$

Exercice 2 : Équilibrer une autre réaction chimique

1. $H_2SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + {SO_4}^{2-}$
2. $Fe + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2\,H_2O$
3. $Cu^{2+} + 2\,HO^- \longrightarrow Cu(OH)_2$
4. $3\,Ag^+ + {PO_4}^{3-} \longrightarrow Ag_3PO_4$

Exercice 3 : Constante d'équilibre

1. $K = \dfrac{p(NH_3)^2 p^{\circ 2}}{p(N_2)p(H_2)^3}$
2. $K = \dfrac{p(C_2H_6)p^{\circ 2}}{p(H_2)^3}$
3. $K = \dfrac{[Cu^{2+}]c^\circ}{[Ag^+]^2}$
4. $K = \dfrac{p(CO_2)p^{\circ 2}}{p(CH_4)p(O_2)^2}$
5. $K = \dfrac{[H_3O^+][HO^-]}{c^{\circ 2}}$

Exercice 4 : La constante d'équilibre est-elle constante ?

La constante d'équilibre est donnée par : $K = \dfrac{p(PCl_5)p^\circ}{p(Cl_2)p(PCl_3)}$

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

1. 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 : $K = \dfrac{p_{HI}^2}{p_{H_2}p_{I_2}} = 49.5$

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

$K = \dfrac{n_{HI}^2}{n_{H_2}n_{I_2}} = \dfrac{4\xi_f^2}{(0{,}200 - \xi_f)^2} = 49{,}5.$

On a une équation du second degré :

$45{,}5\xi_f^2 - 19{,}8\xi_f + 1{,}98 = 0$, dont la résolution donne : $\xi_f = \dfrac{19{,}8 - \sqrt{\Delta}}{91} = 0.156$ mol (on garde la solution inférieure à 0,200 mol). D'où : $n(HI) = 2\xi = 0{,}312$ mol et $n(H_2) = n(I_2) = 0{,}200 - \xi_f = 0{,}044$ mol

2. À la fin de la réaction, il y a $n(N_2O_4)_f = 0{,}075 \times 5 = 0{,}375$ 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 : $K = \dfrac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)p^\circ} = \dfrac{n(NO_2)^2}{n(N_2O_4)}\dfrac{RT}{p^\circ V} \simeq 3{,}3.$

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 :
$K = \dfrac{p(CO)p(H_2O)}{p(CO_2)p(H_2)} = \dfrac{\xi_f^2}{(1{,}00 - \xi_f)^2}$

Il est possible de résoudre l'équation du second degré, ou bien de procéder de la façon suivante :
$K = \dfrac{\xi_f^2}{(1{,}00 - \xi_f)^2} \Leftrightarrow K(1{,}00 - \xi_f)^2 = \xi_f^2 \Leftrightarrow \sqrt{K}(1{,}00 - \xi_f) = \pm\xi_f$

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

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

4. Le tableau d'avancement est :

	$2\,H_2O$	=	$2\,H_2$	+	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 :

$K = \dfrac{p(H_2)^2p(O_2)}{p(H_2O)^2p^\circ} = \dfrac{n(H_2)^2n(O_2)}{n(H_2O)^2}\dfrac{RT}{Vp^\circ} = \dfrac{4\xi_f^3}{(2-2\xi_f)^2}\dfrac{RT}{Vp^\circ} \simeq \dfrac{4\xi_f^3}{2^2}\dfrac{8.31 \times 773}{5 \times 10^{-3} \times 10^5}.$

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

Donc : $n(O_2) = 3{,}60 \times 10^{-10}$ mol ; $n(H_2) = 7{,}20 \times 10^{-10}$ mol et $n(H_2O) = 2{,}00$ 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

1. On commence par établir un tableau d'avancement

	$3\,Fe(s)$	+	$4\,H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$Fe_3O_4(s)$	+	$4\,H_2(g)$
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

$$K = \frac{(p_{H_2})^4}{(p_{H_2O})^4} = \frac{(n_{H_2}RT/V)^4}{(n_{H_2O}RT/V)^4} = \frac{(n_{H_2})^4}{(n_{H_2O})^4} \quad (1)$$

En utilisant $n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}}$ et $n_{H_{20}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$, on trouve

$$K = \left(\frac{m_{H_2}M_{H_2O}}{m_{H_2O}M_{H_2}}\right)^4 \approx 2{,}94 \times 10^{-3} \quad (2)$$

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

$$n_1 - 4\xi = n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad \text{or} \quad 4\xi = \frac{n_{H_2}}{M_{H_2}} \quad \text{donc} \quad n_1 = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \approx 2{,}91\,\text{mol} \tag{3}$$

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

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

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

Exercice 7 : Fluoration du dioxyde d'uranium

1. Tableau d'avancement

	$UO_2(s)$	+	$4\,HF(g)$	=	$UF_4(s)$	+	$2\,H_2O(g)$
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 : $K = \dfrac{(p^{eq}_{H_2O})^2 p^{\circ 2}}{(p^{eq}_{HF})^4}$, avec p_i la pression partielle qui s'exprime comme : $p_i = \dfrac{n_i}{n^g_{tot}} p_0$ (car la pression totale est maintenue à p_0)

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

Soit :$p^{eq}_{H_2O} = \dfrac{2\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$ et $p^{eq}_{HF} = \dfrac{n_0 - 4\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$.

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

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

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

On en déduit les quantités de matières finales :
$n(UO_2) = n_0 - \xi_f = 0{,}76$ mol ; $n(HF) \simeq 0{,}03$ mol ; $n(UF_4) \simeq 0{,}24$ mol ; $n(H_2O) \simeq 0{,}48$ mol

2. La différence est qu'ici, le réactif limitant n'est plus HF mais UO_2. On suppose alors que $\xi_f \simeq 0{,}10$ mol et on obtient : $n(UO_2) = 0{,}00$ mol ; $n(HF) = 0{,}60$ mol ; $n(UF_4) = 0{,}10$ mol et $n(H_2O) = 0{,}20$ mol

Exercice 8 : Acide éthanoïque et ions fluorure

1. L'équilibre (1) étudié est une combinaison des bilans (2) et (3).
On a : $K_1 = \dfrac{[CH_3COO^-][HF]}{[CH_3COOH][F^-]} = \underbrace{\dfrac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}}_{K_2} \times \underbrace{\dfrac{[HF]}{[H_3O^+][F^-]}}_{1/K_3} = \dfrac{K_2}{K_3} = 10^{-1{,}6}$

2. Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	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 :
$K_1 = \dfrac{[CH_3COO^-][HF]}{[CH_3COOH][F^-]} = \dfrac{(\xi_f/V)^2}{(c_1 - \xi_f/V)(c_2 - \xi_f/V)}$

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 : $[CH_3COO^-] = [HF] \simeq 9{,}6 \times 10^{-3}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$; $[CH_3COOH] \simeq 9{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$ et $[F^-] = 4{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$

Exercice 9 : Le béton

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

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

et la constante d'équilibre s'écrit :

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

On en déduit la valeur de l'avancement volumique final :
$\xi_f/V = 1{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$. D'où : $[Ca^{2+}] = 1{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$ et $[HO^-] = 2{,}4 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$

2. L'équation de carbonatation du béton est : $Ca(OH)_{2(s)} + H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} + 2\,H_2O$
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 : $K_6 = \dfrac{K_3 K_1 K_4}{K_2 (K_5)^2} = 10^{14{,}5}$