

TD9 : 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

- $K = \frac{p(\text{NH}_3)^2 p_0^2}{p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3}$
- $K = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_6)p_0^2}{p(\text{H}_2)^3}$
- $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]c_0}{[\text{Ag}^+]^2}$
- $K = \frac{p(\text{CO}_2)p_0^2}{p(\text{CH}_4)p(\text{O}_2)^2}$
- $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{c_0^2}$

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

La constante d’équilibre est donnée par :  $K = \frac{p(\text{PCl}_5)p_0}{p(\text{Cl}_2)p(\text{PCl}_3)}$

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 :  $K = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2}p_{I_2}} = 49.5$

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

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

On a une équation du second degré :

$45,5\xi_f^2 - 19,8\xi_f + 1,98 = 0$ , dont la résolution donne :  $\xi_f = \frac{19,8 - \sqrt{\Delta}}{91} = 0.156 \text{ mol}$  (on garde la solution inférieure à 0,200 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  $n(\text{N}_2\text{O}_4)_f = 0,075 \times 5 = 0,375 \text{ mol}$ . 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 :  $K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)p_0} = \frac{n(\text{NO}_2)^2}{n(\text{N}_2\text{O}_4)} \frac{RT}{p_0 V} \simeq 3,3$ .

- Tableau d’avancement :

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

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  $\xi_f$

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

- Le tableau d’avancement est :

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

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 :

$$K = \frac{p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 p_0} = \frac{n(\text{H}_2)^2 n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})^2} \frac{RT}{V p_0} = \frac{4\xi_f^3}{(2 - 2\xi_f)^2} \frac{RT}{V p_0} \simeq \frac{4\xi_f^3}{2^2} \frac{8.31 \times 773}{5 \times 10^{-3} \times 10^5}.$$

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

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

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 : FLUORATION DU DIOXYDE D’URANIUM

1. Tableau d’avancement

	UO <sub>2</sub> (s)	+	4 HF(g)	=	UF <sub>4</sub> (s)	+	2 H <sub>2</sub> O(g)
état initial	$n_0$		$n_0$		0,0		0,0
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - 4\xi_f$		$\xi_f$		$2\xi_f$

où  $\xi$  est l’avancement et  $\xi_f$  l’avancement à l’état final.

La constante d’équilibre s’écrit :  $K = \frac{(p_{H_2O}^{eq})^2 p_0^2}{(p_{HF}^{eq})^4}$ , avec  $p_i$  la pression partielle qui s’exprime comme :  $p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^g} p_0$  (car la pression totale est maintenue à  $p_0$ )

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

Soit :  $p_{H_2O}^{eq} = \frac{2\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$  et  $p_{HF}^{eq} = \frac{n_0 - 4\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} p_0$ .

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  $\xi_f$  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<sub>2</sub>O créée.

On a alors :

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

Soit  $\xi_f \simeq 0,242$  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<sub>2</sub>. On suppose alors que  $\xi_f \simeq 0,10$  mol et on obtient :  $n(\text{UO}_2) = 0,00$  mol ;  $n(\text{HF}) = 0,60$  mol ;  $n(\text{UF}_4) = 0,10$  mol et  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,20$  mol

Exercice 7 : 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	$c_1V - \xi_f$		$c_2V - \xi_f$		$\xi_f$		$\xi_f$

On exprime la constante d’équilibre  $K_1$  :

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

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

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

Exercice 8 : 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		$\xi_f$		$2\xi_f$

et la constante d’équilibre s’écrit :  $K_3 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = \frac{\xi_f}{V} \times \left(\frac{2\xi_f}{V}\right)^2 = 4 \left(\frac{\xi_f}{V}\right)^3$

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

Dans certains cas, la pollution urbaine liée à l’humidité entraîne la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l’eau à l’intérieur du béton (sous forme H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), provoquant la carbonatation du béton (formation de carbonate de calcium CaCO<sub>3(s)</sub> par réaction de l’hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2(s)</sub> avec la forme H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

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

On a donc (5) = (4) + (7) + (8) – (6) – 2 × (9), d’où :  $K_5 = \frac{K_4 K_7 K_8}{K_6 (K_9)^2} = 10^{14,5}$