

TD9 : Transformation chimique – corrigé

Exercice 1 : ÉQUILIBRER UNE RÉACTION CHIMIQUE

1. $2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{Fe}$
3. $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
4. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
5. $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Exercice 2 : ÉQUILIBRER UNE AUTRE RÉACTION CHIMIQUE

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
2. $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
4. $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$

Exercice 3 : CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

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

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

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

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 : $K = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} = 49,5$

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 $n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 0,200 - \xi_f = 0,044 \text{ mol}$

2. 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 : $K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4) p_0} = \frac{n(\text{NO}_2)^2 RT}{n(\text{N}_2\text{O}_4) p_0 V} \simeq 3,3.$

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 :

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

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

4. 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 :

$$K = \frac{p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 p_0} = \frac{n(\text{H}_2)^2 n(\text{O}_2) RT}{n(\text{H}_2\text{O})^2 V p_0} = \frac{4\xi_f^3 RT}{(2 - 2\xi_f)^2 V p_0} \simeq \frac{4\xi_f^3}{2^2} \frac{8,31 \times 773}{5 \times 10^{-3} \times 10^5}.$$

$$\text{Soit : } \xi_f = \left(\frac{5 \times 10^{-3} \times 2^2 K}{4 \times 8,31 \times 773} \right)^{1/3} = 3,60 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

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 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 - ξ _f		n ₀ - 4ξ _f		ξ _f		2ξ _f

où ξ est l'avancement et ξ_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 p₀)

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 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 n₀/2 car pour deux moles de HF consommées on a une mole de H₂O créée.

On a alors :

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

Soit ξ_f ≈ 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 UO₂. On suppose alors que ξ_f ≈ 0,10 mol et on obtient :
n(UO₂) = 0,00 mol ; n(HF) = 0,60 mol ; n(UF₄) = 0,10 mol et n(H₂O) = 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 ₃ COOH	+	F ⁻	=	CH ₃ COO ⁻	+	HF
état initial	c ₁ V		c ₂ V		0		0
état final	c ₁ V - ξ _f		c ₂ V - ξ _f		ξ _f		ξ _f

On exprime la constante d'équilibre K₁ :

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

En isolant ξ_f/V, on a une équation du second degré dont on garde la solution positive et on trouve : ξ_f/V = 9,58 × 10⁻³ mol L⁻¹

D'où : [CH₃COO⁻] = [HF] ≈ 9,6 × 10⁻³ mol L⁻¹ ; [CH₃COOH] ≈ 9,0 × 10⁻² mol L⁻¹ et [F⁻] = 4,0 × 10⁻² 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		ξ _f		2ξ _f

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

On en déduit la valeur de l'avancement volumique final : ξ_f/V = 1,2 × 10⁻² mol L⁻¹. D'où : [Ca²⁺] = 1,2 × 10⁻² mol L⁻¹ et [HO⁻] = 2,4 × 10⁻² 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 H₂CO₃), provoquant la carbonatation du béton (formation de carbonate de calcium CaCO_{3(s)} par réaction de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_{2(s)} avec la forme H₂CO₃).

2. L'équation de carbonatation du béton est : Ca(OH)_{2(s)} + H₂CO_{3(aq)} ⇌ CaCO_{3(s)} + 2 H₂O

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