

TD R4

SF de base

$$1) Q_r = \frac{p_{\text{CO}}/p^\circ \times (p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ \times p_{\text{CH}_4}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2}^3}{p^\circ{}^2 p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_4}} \quad p^\circ = 1 \text{ bar.}$$

$$2) Q_r = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] c_0} \quad c_0 = 1 \text{ mol/L}$$

$$3) Q_r = \frac{p_{\text{Cl}_2} \times c_0^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{Cl}^-] [\text{ClO}^-] p_0}$$

$$4) Q_r = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] \left(\times \frac{1}{c_0^2} \right).$$

SF1

Calculons $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{p_{\text{CO},i} \times p_{\text{H}_2,i}^3}{p_{\text{CH}_4,i} \times p_{\text{H}_2\text{O},i}}$$

ou $p_x = \frac{n_x}{n_{\text{gaz}}} P$ où p_x est la pression partielle de X, n_x la qte de matière de X, n_{gaz} la qte de matière totale des gaz et P la pression totale

$$\text{on a donc } p_{\text{CO},i} = \frac{6}{4+8+6+2} P = \frac{6}{20} P$$

$$p_{\text{H}_2,i} = \frac{2}{20} P$$

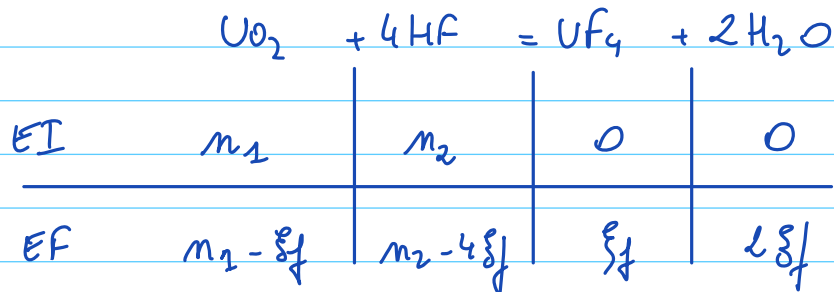
$$p_{\text{CH}_4,i} = \frac{4}{20} P \quad \text{et } p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8}{20} P$$

$$\text{Ainsi } Q_{r,i} = \frac{6P \times (2P)^3}{20^2 \times 4P \times 8P} = \frac{3P^2}{2 \times 20^2} = 0,345 < K^\circ$$

→ la réaction a lieu dans le sens direct

SF2

Dressons le tableau d'avancement:



1) On a $K^\circ = 6 \cdot 10^4$, on peut donc considérer la réaction quasi-totale.

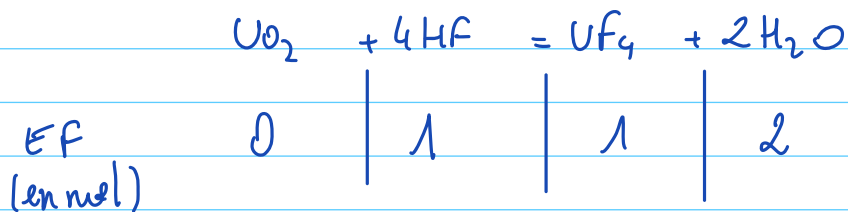
On cherche donc le réactif limitant:

* si UO_2 est limitant, on a $n_1 - \xi_{\max 1} = 0$ et $\xi_{\max 1} = 1,0 \text{ mol}$.

* si HF est limitant, on a $n_2 - 4\xi_{\max 2} = 0$ et $\xi_{\max 2} = 1,2 \text{ mol}$.

$\xi_{\max 1} < \xi_{\max 2}$, donc UO_2 est limitant.

UO_2 étant solide, on a une réaction effectivement totale et



2) Dans ce cas de figure, c'est HF qui est limitant.
On a donc $\xi_f = \xi_{\max} = 0,25 \text{ mol}$

Ainsi $n_{\text{UO}_2, f} = 0,75 \text{ mol}$

$n_{\text{UF}_4, f} = 0,25 \text{ mol}$

$n_{\text{H}_2\text{O}, f} = 0,5 \text{ mol}$

Cependant, HF est gazeux et ne peut donc pas entièrement disparaître.

On a $\Delta_r G^\circ = K^\circ$ d'après la loi d'action de masse

$$\text{ie } K^\circ = \frac{(\uparrow_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^2}{(\uparrow_{\text{HF}}/p^\circ)^4} = \frac{\uparrow_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times p^\circ^2}{\uparrow_{\text{HF}}^4}$$

$$\text{Donc } \uparrow_{\text{HF},f}^4 = \frac{\uparrow_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times p^\circ^2}{K^\circ}$$

$$p^4 \left(\frac{n_{\text{HF},f}}{n_{\text{gaz}}} \right)^4 = \frac{1}{K^\circ} p^\circ \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{gaz}}} \right)^2 p^2$$

HF étant le réactif limitant

$$n_{\text{HF},f} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donc $n_{\text{gaz}} \sim n_{\text{H}_2\text{O}}$

$$n_{\text{HF},f} = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^4}{K^\circ p^2} \right)^{1/4}$$

$$n_{\text{HF},f} = 0,03 \text{ mol}$$

SF3

Dressons le tableau d'avancement:



ET	C	solvant	0	0
EF	$C - x_f$	solvant	x_f	x_f

Méthode 1 "classique"

On a, d'après la loi d'action de masse, $Q_{r,eq} = K^0$

Donc
$$\frac{x_f \times x_f}{C - x_f} = K^0$$

$$(C - x_f)K^0 = x_f^2 \quad \text{ie} \quad x_f^2 + K^0 x_f - CK^0 = 0$$

$$\Delta = K^{0^2} + 4K^0 C$$

Cette équation a deux solutions:
$$x_{f,1,2} = \frac{-K^0 \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f, \text{ donc } x_f > 0$$

$$\text{Ainsi } x_f = \frac{-K^0 + \sqrt{\Delta}}{2} = \underline{\underline{0,004 \text{ mol/L}}}$$

Au final: $[\text{HCOOH}]_f = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{HCOO}^-]_f = 0,004 \text{ mol/L}$$

Méthode 2 "astuce"

On a $K^o \sim 10^{-4}$. On peut donc considérer la réaction quasi-nulle.

On peut donc supposer $[HCOOH]_f \approx C$

$$\text{On a alors } K^o = \frac{x_f^2}{C} \quad \text{ie } x_f = \sqrt{K^o C} = \underline{0,004 \text{ mol/L}}$$

Au final: $[HCOOH]_f = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+]_f = [HCOO^-]_f = 0,004 \text{ mol/L.}$$

Exercice 1 - Autour du soufre

1. A l'état initial, il y a $m = 0,30$ g de soufre. On sait que la quantité de matière de soufre n_S sera

$$n_S = \frac{m}{M_S} = \frac{0,30}{32,1} = \underline{9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Par ailleurs, l'air peut être considéré comme un gaz parfait, on a donc $PV = n_{air}RT$ avec n_{air} la quantité de matière totale de gaz.

On a donc

$$n_{air} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (25 + 273)} = \underline{4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

80% de cette quantité de matière correspond au diazote et 20% au dioxygène.

On a donc

$$n_{O_2} = 0,2 \times n_{air} = \underline{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \text{ et } n_{N_2} = 0,8 \times n_{air} = \underline{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

2. Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	S(s)	+	O ₂ (g)	=	SO ₂ (g)
Etat initial	$n_S = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_{O_2} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0
Etat final	$n_S - \xi_f$		$n_{O_2} - \xi_f$		ξ_f

Comme les nombres stœchiométriques sont égaux, le réactif limitant est celui qui est apporté en plus petite quantité de matière initiale : il s'agit du dioxygène. Comme c'est un gaz, alors la réaction est forcément équilibrée, mais compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on pourra malgré tout la considérer quasi-totale.

3. A chaque instant t on a

$$n_{gaz}(t) = n_{O_2}(t) + n_{SO_2}(t) + n_{N_2}(t) = n_{O_2} - \xi(t) + \xi(t) + n_{N_2} = n_{O_2} + n_{N_2} = n_{air}$$

La quantité de matière de gaz est donc constante, tout comme la pression d'après la loi des gaz parfaits.

4. Le dioxygène est le réactif limitant, donc

$$\xi_f = n_{O_2} = \underline{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

On a donc à l'état final :

$$n_{S,f} = 9,3 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{d'où } m_f = n_{S,f} \cdot M_S = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 32,1 = \underline{4,1 \cdot 10^{-2} \text{ g}}$$

Par ailleurs, on a $n_{SO_2,f} = \xi_f = 8,0 \cdot 10^{-3}$, dont on peut déduire

$$p_{SO_2,f} = \frac{n_{SO_2,f}}{n_{air}} P = \underline{0,20 \text{ bar}}$$

Pour déterminer la pression partielle de O₂ (qui ne peut être exactement nulle puisque la réaction est équilibrée, bien que très favorisée), on utilise la loi de Guldberg et Waage :

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{\frac{p_{SO_2,f}}{p^0}}{1 \times \frac{p_{O_2,f}}{p^0}} \quad \text{d'où} \quad p_{O_2,f} = \frac{p_{SO_2,f}}{K^0} = \underline{5 \cdot 10^{-54} \text{ bar}}$$

Cette pression partielle est bien très négligeable devant la pression partielle de SO₂, ce qui valide l'hypothèse de réaction quasi-totale.

Enfin, la pression partielle de diazote n'a pas changé : $p_{N_2} = \underline{0,8 \text{ bar}}$

5. D'après la loi de Guldberg et Waage, on a

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{p_{SO_3,f}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2,f}}{p^0}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2,f}}{p^0}\right)} = \frac{p_{SO_3,f}^2 p^0}{p_{SO_2,f}^2 \cdot p_{O_2,f}}$$

Or, on sait que $p_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{tot}}P$ où n_{tot} est la quantité de matière totale des gaz. Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)
Etat initial	$n_{SO_2,i}$		$n_{O_2,i}$		0
Etat final	$n_{SO_2,i} - 2\xi_f$		$n_{O_2,i} - \xi_f$		$2\xi_f$

On a donc

$$n_{tot,f} = n_{SO_2,i} - 2\xi_f + n_{O_2,i} - \xi_f + 2\xi_f + n_{N_2} = n_{tot}(0) - \xi_f$$

(avec $n_{tot}(0) = 100$ mol).

Ainsi, on a $p_{SO_3,f} = \frac{2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P$, $p_{SO_2,f} = \frac{n_{SO_2,i} - 2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P$ et $p_{O_2,f} = \frac{n_{O_2,i} - \xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P$.

$$K^0 = \frac{\left(\frac{2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P\right)^2 p^0}{\left(\frac{n_{SO_2,i} - 2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P\right)^2 \frac{n_{O_2,i} - \xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f}P} = \boxed{\frac{4\xi_f^2(n_{tot}(0) - \xi_f)p^0}{(n_{SO_2,i} - 2\xi_f)^2(n_{O_2,i} - \xi_f)P}}$$

6. $K^0 = 1, 2 \cdot 10^{10} \gg 10^4$, donc on peut supposer la réaction quasi-totale. SO₂ est le réactif limitant (introduit en plus petite quantité et ayant un coefficient stœchiométrique plus grand que celui de O₂). On peut donc calculer $\xi_f = \frac{n_{SO_2,i}}{2} = 3,5$ mol.

Or, on a

$$K^0 = \frac{4\xi_f^2(n_{tot}(0) - \xi_f)p^0}{n_{SO_2,f}^2(n_{O_2,i} - \xi_f)P}$$

donc

$$n_{SO_2,f} = \sqrt{\frac{4\xi_f^2(n_{tot}(0) - \xi_f)p^0}{K^0(n_{O_2,i} - \xi_f)P}} = \underline{2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

On a bien $n_{SO_2,f} \ll \xi_f$, ce qui justifie l'approximation.