

Correction du TD d'application



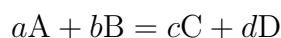
I Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

- 1) Montrer que, pour des réactions numérotées (1) et (2), de constantes de réactions K_1° et K_2° respectivement, alors une réaction (3) = $\alpha(1) + \beta(2)$ a pour constante

$$K_3^\circ = K_1^{\circ\alpha} \times K_2^{\circ\beta}$$

Réponse

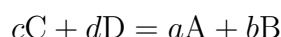
Dans cet exercice, on introduit le lien entre relation sur les équations-bilan et les constantes d'équilibre associées. En effet, on a vu dans le cours que



a pour constante d'équilibre

$$K_1^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{i,1}}$$

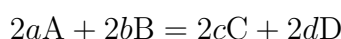
Si on inverse la réaction pour avoir



alors on prend l'opposé de chaque coefficient stœchiométrique : $\nu_{i,2} = -\nu_{i,1}$, ce qui fait que cette réaction a pour constante d'équilibre

$$K_2^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{i,2}} = \prod_i a(X_i)^{-\nu_{i,1}} = \left(\prod_i a(X_i)^{\nu_{i,1}} \right)^{-1} = (K_1^\circ)^{-1}$$

Le même raisonnement tient pour montrer que



a pour constante d'équilibre

$$K_3^\circ = K_1^{\circ 2}$$

On étend le raisonnement pour montrer que si on ajoute deux réactions (1) et (2) pour avoir une équation (3), alors on aura $K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$, et que si on a (3) = $\alpha(1) + \beta(2)$, alors on a bien

$$(1) \quad \sum_i \nu_{X_i} X_i = 0 \quad K_1^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{X_i}}$$

$$(2) \quad \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 \quad K_2^\circ = \prod_j a(Y_j)^{\nu_{Y_j}}$$

$$(3) = \alpha(1) + \beta(2) \quad \alpha \sum_i \nu_{X_i} X_i + \beta \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 \quad K_3^\circ = \prod_i a(X_i)^{\alpha \nu_{X_i}} \cdot \prod_j a(Y_j)^{\beta \nu_{Y_j}}$$

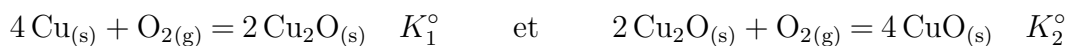
$$\Rightarrow K_3^\circ = \left(\prod_i a(X_i)^{\nu_{X_i}} \right)^\alpha \cdot \left(\prod_j a(Y_j)^{\nu_{Y_j}} \right)^\beta$$

$$\Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha \cdot (K_2^\circ)^\beta$$

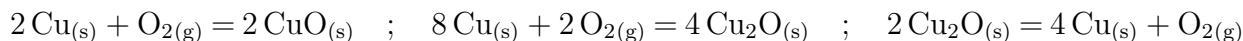
■



2) On considère les réactions numérotées (1) et (2) ci-dessous :



Exprimer les constantes d'équilibre des trois réactions ci-dessous en fonction de K_1° et K_2° :



Réponse

Ainsi, dans cet exercice il suffit de trouver les relations entre les équations (3), (4), (5) et les équations (1) et (2) de constantes respectives K_1° et K_2° . On trouve alors :

a – $(3) = \frac{(1) + (2)}{2} \Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ \times K_2^\circ)^{1/2} = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$

b – $(4) = 2(1) \Leftrightarrow K_4^\circ = (K_1^\circ)^2$

c – $(5) = -(1) \Leftrightarrow K_5^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$

Tout ceci se vérifie bien sûr en écrivant les constantes de chacune des réactions :

$$K_1^\circ = \frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}} \quad ; \quad K_2^\circ = \frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}} \quad ; \quad K_3^\circ = \frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}} \quad ; \quad K_4^\circ = \frac{p^{\circ 2}}{p_{\text{O}_2}^2} \quad ; \quad K_5^\circ = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$



II Transformations totales

Compléter les tableaux suivants. Les gaz seront supposés parfaits. Dans la ligne intermédiaire, on demande d'exprimer la quantité de matière en fonction de l'avancement molaire $\xi(t)$ à un instant t quelconque.

1) Réaction de l'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse, à $T = 25^\circ\text{C}$ dans un volume $V = 10,0 \text{ L}$:

Équation		$\dots \text{NO}_{(g)} + \dots \text{O}_{2(g)} \rightarrow \dots \text{NO}_{2(g)}$			$n_{\text{tot, gaz}}$	$P_{\text{tot}}(\text{bar})$
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00		
Interm. (mol)	ξ					
Final (mol)	$\xi_f =$					

Réponse

Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantité de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a $n_0(\text{NO}_{(g)}) + n_0(\text{O}_{2(g)}) = 3,00 \text{ mol}$ de gaz. Ensuite, pour la pression totale on utilise l'équation d'état des gaz parfaits :

Rappel TM2.1 : gaz parfait

$$pV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p \text{ en Pa} \\ V \text{ en m}^3 \\ n \text{ en mol} \\ T \text{ en Kelvin (K)} \end{cases}$$

et $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
est la constante des gaz parfaits

Il faut donc convertir le volume en m^3 . Pour cela, il suffit d'écrire

$$10,0 \text{ L} = 10,0 \text{ dm}^3 = 10,0(10^{-1} \text{ m})^3 = 10,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Il est très courant d'oublier les puissances sur les conversions du genre : n'oubliez pas les parenthèses. Il nous faut de plus convertir la température en Kelvins, attention à ne pas vous tromper de sens : il faut ici **ajouter** 273,15 K à la température en degrés Celsius, ce qui donne $T = 298,15 \text{ K}$. On peut donc faire l'application numérique pour P_{tot} initial.

On remplit la deuxième ligne du tableau avec les coefficients stœchiométriques algébriques des constituants en facteur de chaque ξ , et on somme les quantités de matière de gaz pour $n_{\text{tot, gaz}}$. En réalité, il est plus simple de partir de la valeur totale de la première ligne et de compter algébriquement le nombre de ξ : on en perd 3 avec les réactifs pour en gagner 2 avec les produits, donc en tout la quantité de matière totale de gaz décroît de 1ξ . On ne peut pas calculer précisément la valeur de P_{tot} ici, il faudrait l'exprimer en fonction de ξ (ça viendra dans d'autres exercices).

Enfin, pour trouver le réactif limitant, on résout :

$$\begin{cases} n_0(\text{NO}_{(\text{g})}) - 2\xi_f = 0 \\ n_0(\text{O}_{2(\text{g})}) - \xi_f = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_f = 0,50 \text{ mol} \\ \xi_f = 1,00 \text{ mol} > \xi_{\text{max}} \end{cases}$$

La seule valeur possible est la plus petite, $\xi_f = 0,50 \text{ mol}$: si on prenait 1,00 mol on trouverait une quantité négative de NO à l'état final, ce qui, vous en conviendrez, est une absurdité. Même travail qu'initialement pour $n_{\text{tot, gaz}}$ et P_{tot} . D'où le tableau :

Équation		$2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$			$n_{\text{tot, gaz}}$	$P_{\text{tot}}(\text{bar})$
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00	3,00	7,40
Interm. (mol)	ξ	$1,00 - 2\xi$	$2,00 - \xi$	2ξ	$3,00 - \xi$	—
Final (mol)	$\xi_f = 0,50$	0,00	1,50	1,00	2,50	6,20



- 2) Réaction de combustion de l'éthanol dans l'air. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Le dioxygène provient de l'air, qui contient 20% de O_2 et 80% de N_2 en fraction molaire.

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})} + 3\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$				n_{N_2}	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00					
Interm.	ξ						
Final	$\xi_f =$						

Réponse

Pour une réaction $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$, le fait que les réactifs soient introduits dans les proportions stœchiométriques se traduit par

$$\frac{n_{\text{A},0}}{a} = \frac{n_{\text{B},0}}{b} \Leftrightarrow n_{\text{B},0} = \frac{b}{a}n_{\text{A},0}$$

Ici, on a donc $n_{\text{O}_2,0} = 3n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0}$, c'est-à-dire $n_{\text{O}_2,0} = 6,00 \text{ mol}$. On peut donc remplir cette case.

On suppose qu'on commence sans CO_2 ou H_2O initialement, puisque rien n'est indiqué ; en revanche, on sait qu'il y a déjà du diazote dans le milieu puis que le dioxygène vient de l'air, comme c'est indiqué. Comme il y a 80% de N_2 pour 20% de O_2 , cela veut dire qu'il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène, donc 24,00 mol. Ici, la colonne $n_{\text{tot, gaz}}$ n'a pas grande utilité puisqu'il n'y a qu'un gaz, mais c'est une bonne pratique à ne pas oublier.

Le reste du remplissage est le même que pour la question 1. On trouve évidemment $\xi_f = 2,00$ mol avec les deux réactifs limitant, c'est le principe des proportions stœchiométriques.

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$				n_{N_2}	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00	6,00	0,00	0,00	24,00	30,00
Interm.	ξ	$2,00 - \xi$	$6,00 - 3\xi$	2ξ	3ξ	24,00	$30,00 + 2\xi$
Final	$\xi_f = 2,00$	0,00	0,00	4,00	6,00	24,00	34,00



III Équilibre... ou pas !

La dissociation du peroxyde de baryum sert à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air, selon l'équation



Le volume de l'enceinte, initialement vide de tout gaz, vaut $V = 10$ L. On rappelle que $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) a – Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction de la pression partielle à l'équilibre $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$.

Réponse

Par définition, $K^\circ = Q_{r, \text{eq}}$. On exprime donc le quotient de réaction avec les activités à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{O}_2, \text{eq}}}{p^\circ}$$



- b – En déduire la valeur numérique de $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$.

Réponse

On a la valeur de K° et la valeur de p° : de l'équation précédente on isole $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$:

$$p_{\text{O}_2, \text{eq}} = K^\circ p^\circ \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 0,50 \\ p^\circ = 1,00 \text{ bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } p_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,50 \text{ bar} = 5,0 \times 10^4 \text{ Pa}$$



- c – Calculer le nombre de moles de dioxygène qui permet d'atteindre cette pression dans l'enceinte.

Réponse

Avec la loi des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{O}_2, \text{eq}} V = n_{\text{O}_2, \text{eq}} RT \Leftrightarrow n_{\text{O}_2, \text{eq}} = \frac{p_{\text{O}_2, \text{eq}} V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1068,15 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$$



2) Cas 1 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20	0,00
Interm. (mol)	ξ		
Final (mol)	$\xi = \xi_f$		

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20	0,00
Interm. (mol)	ξ	$0,20 - 2\xi$	ξ
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,088	0,056

a – Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$ et en déduire le sens d'évolution du système.**Réponse**

On change juste $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$ de la première question en $p_{\text{O}_2, 0}$; sachant qu'on commence sans gaz dans l'enceinte, cette pression est nulle :

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} = 0$$

On a donc $Q_{r,0} < K$, et l'évolution se fait en sens direct.

b – Remplir le tableau d'avancement et remplir la ligne intermédiaire dans le tableau en fonction de ξ .**Réponse**

Voir tableau.

c – Déterminer ξ_f en précisant si l'équilibre est atteint ou pas. On rappelle que l'équilibre correspond à la coexistence de toutes les espèces.**Réponse****Outils TM2.1 : État d'équilibre**

Pour trouver l'état final dans cette situation, **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,056$ mol comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{\text{O}_2, f} = \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\xi_{\text{eq}} = 0,056$ mol.

L'avancement est maximal si BaO_2 est limitant : on trouve donc ξ_{max} en résolvant $0,20 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, c'est-à-dire $\xi_{\text{max}} = 0,1$ mol.

La valeur finale ξ_f est la plus petite valeur (en valeur absolue) de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$: il y a donc bien équilibre, et on a

$$\xi_f = \xi_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$$



d – Remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

Réponse

Voir tableau.



3) Mêmes questions dans le cas 2 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10 0,00 0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ		
Final (mol)	$\xi = \xi_f$		

Réponse

Cas 2 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10 0,00 0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ	$0,10 - 2\xi$ 2ξ ξ	ξ
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,00 0,10 0,05	0,05

a – On a toujours aucun gaz au départ, donc ici aussi

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} = 0$$

et la réaction est en sens direct.

b – Voir tableau.

c – Même procédé : **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{\text{O}_2,\text{eq}} = 0,056$ mol comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{\text{O}_2,f} = \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\xi_{\text{eq}} = 0,056$ mol.

L'avancement est maximal si BaO_2 est limitant : on trouve donc ξ_{max} en résolvant $0,10 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, c'est-à-dire $\xi_{\text{max}} = 0,050$ mol.

La valeur est finale ξ_f est la plus petite valeur (en valeur absolue) de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\underline{\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}}$$

d – Voir tableau.



4) Mêmes questions dans le cas 3 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$			$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10	0,050	0,10	0,10
Interm. (mol)	ξ				
Final (mol)	$\xi = \xi_f$				

Réponse

Cas 3 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$			$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10	0,050	0,10	0,10
Interm. (mol)	ξ	$0,10 - 2\xi$	$0,050 + 2\xi$	$0,10 + \xi$	$0,10 + \xi$
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,15	0,00	0,075	0,075

a – On a cette fois du gaz au départ, donc ici

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} \Leftrightarrow \boxed{Q_{r,0} = \frac{n_{\text{O}_2,0}RT}{Vp^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_{\text{O}_2,0} = 0,10 \text{ mol} \\ T = 1069,15 \text{ K} \\ V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

A.N. : $Q_{r,0} = 0,89$

Cette fois, $Q_{r,0} > K$ donc la réaction se fait en sens indirect.

b – Voir tableau.



Attention TM2.1 : Tableau sens indirect

Le procédé de remplissage du tableau **ne doit pas changer** même si la réaction se fait dans le sens indirect : les coefficients stœchiométriques de la réaction n'ont pas changé, donc les facteurs devant des $\xi(t)$ non plus.

Certes, on aura $\xi < 0$ mais il est plus naturel et moins perturbant de garder la forme de base du remplissage du tableau plutôt que de s'embêter à repenser l'écriture du tableau.

c – Même procédé : **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{\text{O}_2,\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$ comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{\text{O}_2,f} = 0,10 + \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\xi_{\text{eq}} = -0,044 \text{ mol}$.

L'avancement est maximal si BaO ou O₂ sont limitant : on résout donc

$$\begin{cases} n_{\text{BaO},0} + 2\xi_{\text{max}} = 0 \\ n_{\text{O}_2,0} + \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol} \\ \xi_{\text{max}} = -0,050 \text{ mol} \end{cases}$$

Le seul ξ_{max} possible est le plus petit **en valeur absolue**, c'est-à-dire $\xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol}$.

La valeur finale ξ_f est la plus petite valeur **en valeur absolue** de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $|\xi_{\text{eq}}| > |\xi_{\text{max}}|$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol}$$

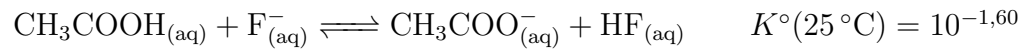
d – Voir tableau.





IV Équilibre en solution aqueuse

Considérons un système de volume 20 mL évoluant selon la réaction d'équation bilan :



Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

1) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HF}]_0 = 0$

Réponse

Pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule $Q_{r,0}$ et on le compare à K° :

$$Q_{r,0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0[\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0[\text{F}^-]_0} = 0 < K^\circ$$

La réaction évoluera donc **dans le sens direct**.

Pour trouver l'avancement à l'équilibre, on dresse le tableau d'avancement, que l'on peut directement faire en concentrations puisque le volume ne varie pas (ce qui est toujours le cas cette année) :

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{F}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	c		c		0		0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		x_{eq}		x_{eq}

D'après la loi d'action des masses, on a

$$K^\circ = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(c - x_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{x_{\text{eq}}}{c - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \sqrt{K^\circ}(c - x_{\text{eq}})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}c} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 10^{-1,60} \\ c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

A.N. : $x_{\text{eq}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En encadrant le résultat, on vérifie la cohérence physico-chimique de la réponse : ici c'est bien cohérent de trouver $x_{\text{eq}} > 0$ puisqu'on avait déterminé que la réaction se faisait dans le sens direct.



2) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HF}]_0 = c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réponse

De la même manière, pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule $Q_{r,0}$ et on le compare à K :

$$Q_{r,0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0[\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0[\text{F}^-]_0} = \frac{c^2}{c^2} = 1 > K^\circ$$

La réaction évoluera donc **dans le sens indirect**.

On effectue un bilan de matière grâce à un tableau d'avancement :

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{F}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	c		c		c		c
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$

D'après la loi d'action des masses, on a

$$K^\circ = \frac{(c + x_{\text{eq}})^2}{(c - x_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{c + x_{\text{eq}}}{c - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow c + x_{\text{eq}} = \sqrt{K^\circ}(c - x_{\text{eq}})$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{\sqrt{K^\circ} + 1} c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 10^{-1,60} \\ c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

A.N. : $x_{\text{eq}} = -5,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

De même que précédemment, on vérifie qu'il est logique de trouver $x_{\text{eq}} < 0$: la réaction se fait bien dans le sens indirect.



V Ions mercure

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le métal liquide (insoluble dans l'eau) mercure Hg pour donner les ions mercure (I) Hg_2^{2+} selon l'équilibre chimique ci-dessous :



- 1) Dans quel sens évolue un système obtenu en mélangeant du mercure liquide en large excès avec $V_1 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de mercure (I) à $c_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de mercure (II) à $c_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Réponse

On détermine les concentrations en mercure (I) et (II) :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = c'_2 = 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = c'_1 = 0,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer le quotient de réaction initial, avec $a(\text{Hg}_{(\text{l})}) = 1$:

$$Q_{r,0} = \frac{c'_1}{c'_2} = 2 < K \quad \Rightarrow \quad \text{évolution sens direct}$$



- 2) Déterminer la composition finale de la solution.

Réponse

On dresse le tableau d'avancement en concentration :

Équation		$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	=	$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	c'_2		excès		c'_1
Interm.	x	$c'_2 - \xi$		excès		$c'_1 + \xi$
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c'_2 - \xi_f$		excès		$c'_1 + \xi_f$

Par la loi d'action des masses, on trouve en effet

$$K^\circ = \frac{c'_1 + x_{\text{eq}}}{c'_2 - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{K^\circ c'_2 - c'_1}{K^\circ + 1} = 0,387 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ce qui est bien inférieur à $x_{\text{max}} = c'_2 = 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'équilibre est atteint.

