

## Sujet 1 – corrigé

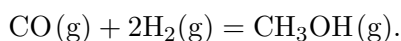
## I Question de cours

Donner les différentes expressions de l'activité d'un constituant selon sa nature, exprimer le quotient de réaction d'une équation-bilan générale  $0 = \sum_i \nu_i X_i$  ou  $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$  et la constante d'équilibre associée, et exprimer  $Q_r$  pour les réactions :

- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$
- $2 \text{FeCl}_3_{(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{Cl}_6_{(\text{g})}$

## II Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



On donne la constante d'équilibre de la réaction à 573 K :

$$K^\circ(573) = 2,5 \times 10^{-3}.$$

On définit le rendement  $\rho$  de la réaction par  $\rho = \frac{\xi_{\text{final}}}{\xi_{\text{max}}}$ , où  $\xi$  désigne l'avancement de la réaction.

- Faire un tableau d'avancement de la réaction partant des proportions stœchiométriques, en ajoutant une colonne contenant la quantité de matière totale de gaz.

**Réponse :**

	$\text{CO}(\text{g})$	$2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$n_{\text{gaz}}$
état initial	$n_0$	$2n_0$	0	$3n_0$
état équilibre	$n_0 - \xi_{\text{final}}$	$2n_0 - 2\xi_{\text{final}}$	$\xi_{\text{final}}$	$3n_0 - 2\xi_{\text{final}}$
avancement max si réaction totale	$n_0 - \xi_{\text{max}} = 0$	$2n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$	$\xi_{\text{max}} = n_0$	$n_0$

- Rappeler l'expression de l'activité chimique d'un gaz.

**Réponse :**

L'activité d'un gaz est sa pression partielle divisée par la pression de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- On désire obtenir, à l'équilibre, à  $T = 573 \text{ K}$ , en partant des proportions stœchiométriques en CO et  $\text{H}_2$ , un rendement en méthanol égal à 70%. Quelle pression doit-on imposer ? Commenter.

**Réponse :**

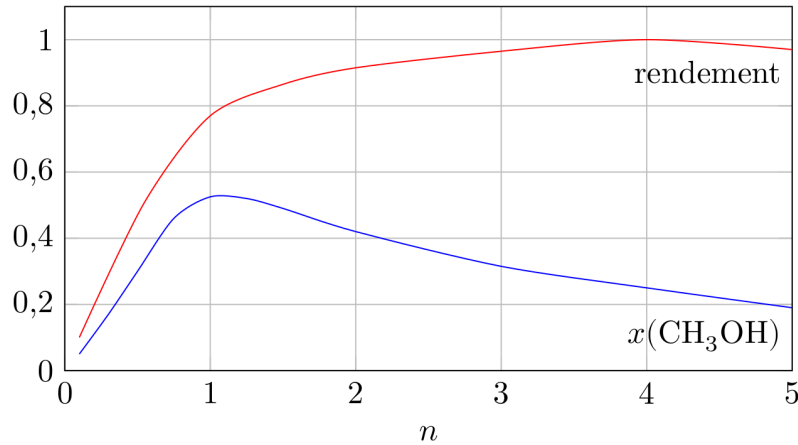
D'après la loi d'action de masse, on a à l'état d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}(P^\circ)^2}{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}^2} = \frac{\xi_{\text{final}} \times n_{\text{gaz}}^2}{(n_0 - \xi_{\text{final}})(2n_0 - 2\xi_{\text{final}})^2} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \frac{\rho \times (3 - 2\rho)^2}{4(1 - \rho)^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2.$$

Il suffit alors d'inverser la relation pour trouver la pression :

$$P = P^\circ \sqrt{K^\circ \frac{\rho \times (3 - 2\rho)^2}{4(1 - \rho)^3}} = 81 \text{ bar}.$$

En opérant à  $P = 200 \text{ bar}$  et  $T = 573 \text{ K}$ , on fait réagir  $n$  moles de dioxyde de carbone avec 2 moles de dihydrogène,  $n$  variant entre 0,1 mol et 5 mol.  $\text{H}_2$  étant le réactif le plus cher, on le prend comme référence pour définir le rendement de la réaction. On trace les variations du rendement de la réaction et de la fraction molaire en du mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de  $n$ .



4. Expliquer comment on peut obtenir ces courbes par le calcul.

**Réponse :**

On utilise la relation précédente, mais cette fois-ci on connaît  $P$  et on en déduit  $\rho$ . L'expression étant compliquée, on peut effectuer une résolution numérique (par exemple avec un code python).

On sait ensuite que :

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\xi_{\text{final}}}{n_{\text{gaz}}} = \frac{\rho}{3 - 2\rho}.$$

5. Quelle valeur de  $n$  vous semble optimale ? Commenter.

**Réponse :**

On veut maximiser la quantité de  $\text{CH}_3\text{OH}$  créé pour une quantité de  $\text{H}_2$  donnée (puisque c'est le réactif qui coûte le plus cher). On a donc envie de maximiser la courbe de rendement. On choisit donc

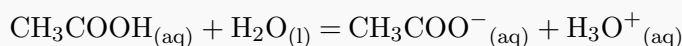
$$\boxed{n = 4 \text{ mol}}.$$

## Sujet 2 – corrigé

## I Question de cours

## Exercice

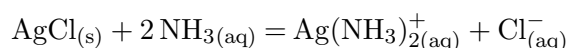
Soit la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau :



de constante  $K = 1,78 \times 10^{-5}$ . On introduit  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  d'acide éthanóïque et on note  $V$  le volume de solution. **Déterminer la composition à l'état final.**

## II Système hétérogène

On introduit  $n$  moles de chlorure d'argent solide  $\text{AgCl}$  dans un litre d'ammoniac  $\text{NH}_3$  à une concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La réaction de dissolution du solide susceptible de se produire est



dont la constante de réaction à 298 K vaut  $K = 2,5 \times 10^{-3}$ .

- On introduit  $n = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{AgCl}$ . En supposant l'équilibre chimique réalisée, déterminer l'avancement de la réaction. Y a-t-il équilibre chimique ? Préciser l'état final du mélange.

**Réponse :**

On effectue un tableau d'avancement en quantité de matière (la quantité de matière initiale en ammoniac vaut 1 mol) :

Équation	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$	+	$2 \text{NH}_{3(\text{aq})}$	=	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$t = 0$	$n$		1		0		0
$t_{\text{eq}}$	$n - \xi$		$1 - 2\xi$		$\xi$		$\xi$

D'après la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = \frac{\xi^2}{(1 - 2\xi)^2}$$

Comme  $K \ll 1$  on peut faire l'hypothèse d'une réaction faiblement avancée, soit  $\xi \ll n$ , ce qui implique que  $\xi \ll 1 \text{ mol}$ . Donc

$$K \approx \xi^2 \Rightarrow \boxed{\xi = \sqrt{K} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

On vérifie que  $\xi \ll 1 \text{ mol}$ . Donc l'approximation sur  $K$  était valable.

Par contre on constate que  $\xi > n$ , ce qui n'est pas possible ! On en déduit que l'hypothèse d'un équilibre chimique est fausse.

Donc l'avancement prend comme valeur l'avancement maximal :  $\xi = n = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

On en déduit l'état final du mélange :

$$\boxed{n_f(\text{AgCl}) = 0 \quad ; \quad n_f(\text{NH}_3) = 0,98 \text{ mol} \quad ; \quad n_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = n_f(\text{Cl}^-) = 0,01 \text{ mol}}$$

2. A partir de la solution initiale, on ajoute  $n = 1 \times 10^{-1}$  mol de AgCl. Déterminer l'état final du mélange.

**Réponse :**

En supposant l'équilibre chimique atteint, l'avancement est égal à la valeur calculée dans la question précédente :  $\xi = 5 \times 10^{-2}$  mol.

Dans ce cas  $\xi < n$ , donc cette valeur est physiquement acceptable. On en déduit l'état final :

$$n_f(\text{AgCl}) = n_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = n_f(\text{Cl}^-) = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad ; \quad n_f(\text{NH}_3) = 0,9 \text{ mol}$$

3. A l'état d'équilibre obtenu à la question précédente, on ajoute 1 mol d'ions chlorure. Préciser le sens d'évolution. Déterminer l'état final.

**Réponse :**

En ajoutant des ions chlorure, on augmente le quotient réactionnel par rapport à une situation d'équilibre. Donc  $Q > K$ , donc le système évolue dans le sens indirect.

On effectue un tableau d'avancement :

Équation	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$	+	$2 \text{NH}_3_{(\text{aq})}$
$t = 0$	0,05		1,05		0,05		0,90
$t_{\text{eq}}$	$0,05 - \xi$ $\approx \epsilon$		$1,05 - \xi$ $\approx 0$		$0,05 + \xi$ $\approx 0,1$		$0,90 + 2\xi$ $\approx 1$

La constante d'équilibre de cette réaction est  $K_1 = \frac{1}{K} = 400$ .

Faisons l'hypothèse d'une réaction fortement avancée car  $K_1 \gg 1$ , alors  $\xi \approx \xi_{\text{max}} = 0,05$  mol.

D'après la loi d'action de masse :

$$\frac{1}{K} \approx \frac{0,1 \times 1^2}{1 \times [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}} \quad \text{donc} \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}} \approx 0,1K = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie que  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}} \ll 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , donc l'hypothèse d'une réaction quantitative est correcte.

On en déduit l'état final :

$$n_f(\text{AgCl}) = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad ; \quad n_f(\text{NH}_3) = n_f(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol}$$

## Sujet 3 – corrigé

## I Question de cours

Rupture d'équilibre : refaire l'exercice d'application :

## Exercice

Considérons la dissolution du chlorure de sodium, de masse molaire  $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$  :

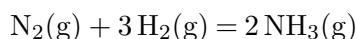


On introduit 2,0 g de sel dans 100 mL d'eau. **Déterminer l'état d'équilibre.**

## II Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{g})$  est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères.

En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé HaberBosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale  $P$  de 300 bar et à une température  $T$  de 723 K. La constante d'équilibre de la réaction à 723 K est  $K^\circ = 2,8 \times 10^{-5}$ .

1. En réalisant un tableau d'avancement (on notera  $n_0$  la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et de l'avancement de la réaction  $\xi$ .

## Réponse :

On dresse le tableau d'avancement :

Équation	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
$t = 0$	$n_0$		$3n_0$		0	$4n_0$
$t$	$n_0 - \xi$		$3n_0 - 3\xi$		$2\xi$	$4n_0 - 2\xi$

2. On définit le rendement  $\rho$  de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement  $\rho$  de la synthèse en fonction de  $n_0$  et  $\xi_{\text{eq}}$ .

## Réponse :

$$\rho = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}$$

3. En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et  $\rho$ .

## Réponse :

Équation	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
$t = 0$	$n_0$		$3n_0$		0	$4n_0$
Équilibre	$n_0(1 - \rho)$		$3n_0(1 - \rho)$		$2\rho n_0$	$2n_0(2 - \rho)$

4. Relier la constante d'équilibre  $K^\circ$  aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard  $P^\circ$ .

**Réponse :**

D'après la loi d'action de masse

$$K^\circ = \frac{P(\text{NH}_3)_{\text{eq}}^2 (P^\circ)^2}{P(\text{N}_2)_{\text{eq}} P(\text{H}_2)_{\text{eq}}^3}$$

5. Relier la constante d'équilibre  $K^\circ$  aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre  $n_{\text{tot}}$ , à la pression totale  $P$  et à la pression standard  $P^\circ$

**Réponse :**

Par définition de la pression partielle,

$$P(\text{NH}_3)_{\text{eq}} = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{eq}}}{n_{\text{tot}}} \times P$$

D'où

$$K^\circ = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{eq}}^2 n_{\text{tot}}^2}{n(\text{N}_2)_{\text{eq}} n(\text{H}_2)_{\text{eq}}^3} \times \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

6. En déduire alors la relation entre  $K^\circ$ ,  $\rho$ ,  $P$  et  $P^\circ$ .

**Réponse :**

On injecte les expressions des quantités de matière à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(2n_0\rho)^2 (2n_0(2 - \rho))^2}{n_0(1 - \rho) \times (3n_0(1 - \rho))^3} \times \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

On trouve alors :

$$K^\circ = \frac{16\rho^2(2 - \rho)^2}{27(1 - \rho)^4} \times \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

7. Partant d'un état d'équilibre, on diminue la pression totale  $P$  à température constante. Comment évolue le rendement  $\rho$  ?

**Réponse :**

En diminuant  $P$ , on augmente le quotient réactionnel par rapport à une situation d'équilibre où  $Q = K^\circ$ . La température étant constante, la constante d'équilibre reste la même. Donc  $Q > K^\circ$ , donc la réaction évolue dans le sens indirect ce qui a pour effet de diminuer le rendement.

## Sujet 4 – corrigé

## I Équilibre chimique

1. Compléter le tableau d'avancement (en  $\text{mol L}^{-1}$ ) ci-dessous. On note  $x$  l'avancement volumique.

Équation	$\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$				$K = 10^{-5}$
État initial ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès	0,3	0	0,1	
En cours ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès	$0,3 - 2x$	$x$	$0,1 + 2x$	
État final ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès	0,3	$9 \times 10^{-5}$	0,1	

**Réponse :**

Voir tableau.

2. La réaction est-elle *a priori* très avancée ? très peu avancée ? Justifier.

**Réponse :**

Comme  $K < 1$ , elle est *a priori* peu avancée. Comme  $K < 10^{-4}$ , elle est à priori très peu avancée, voire quasi-nulle.

3. Faire une hypothèse sur l'avancement final. En déduire les concentrations à l'équilibre.

**Réponse :**

Comme  $Q_{r,i} = 0$  (pas de  $\text{Cu}^{2+}$  au début = activité nulle), la réaction se fait dans le sens direct ; on suppose que  $0,3 - 2x \approx 0,3$  et que  $0,1 + 2x \approx 0,1$ . Dans ce cas, l'écriture de la constante d'équilibre grâce à la loi d'action des masses est :

$$K = \frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]^2 [\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]}{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}]^2 c^\circ} \Leftrightarrow K = \frac{(0,1 + 2x_{\text{eq}})^2 x_{\text{eq}}}{(0,3 - 2x_{\text{eq}})^2 c^\circ} \Leftrightarrow K = \frac{0,1^2 x_{\text{eq}}}{0,3^2 c^\circ}$$

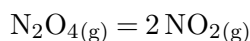
$$\Leftrightarrow 0,09 K c^\circ = 0,01 x \Leftrightarrow \boxed{x_{\text{eq}} = 9 K c^\circ} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K = 10^{-5} \\ c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{x_{\text{eq}} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$$

On vérifie l'hypothèse de départ :  $0,3 - 2x_{\text{eq}} = 0,29991 \approx 0,3$  et  $0,1 + 2x_{\text{eq}} = 0,10001 \approx 0,1$ . On trouve donc l'état final de la troisième ligne du tableau d'avancement.

## II Détermination d'une constante d'équilibre

On introduit  $n_0 = 50 \text{ mmol}$  de  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$  dans un récipient initialement vide de volume  $V = 3 \text{ L}$  dont la température est maintenue constante à  $T = 300 \text{ K}$ . On considère la réaction



1. Sachant que la pression finale est  $P_f = 0,6$  bar, calculer l'avancement final  $\xi_f$ .

**Réponse :**

Hyp : GP

$$\xi_f = \frac{P_f V}{RT} - n_0 = 25 \text{ mmol}$$

2. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  à la température 300 K en fonction de  $\xi_f$  et des données du problème. Faire l'application numérique. Commenter.

**Réponse :**

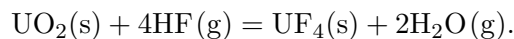
$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{P_f}{p^\circ} \frac{4\xi^2}{(n_0 + \xi_f)(n_0 - \xi_f)} = 0,8$$

En accord avec une réaction "équilibrée"

Données : on prendra  $R = 8$  SI.

### III Fluoration du dioxyde d'uranium

On considère la réaction :



On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar. La constante d'équilibre à 700 K est égale à  $K^\circ = 6,8 \cdot 10^4$ . Chaque solide constitue une phase solide pure.

1. Si on part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF, quelle sera la composition finale du système ?

**Réponse :**

Équation	$\text{UO}_{2(\text{s})}$	+	$4\text{HF}_{(\text{g})}$	=	$\text{UF}_{4(\text{s})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)
État initial (mol)	1,0		1,0		0		0	1,0
En cours (mol)	$1,0 - \xi$		$1,0 - 4\xi$		$\xi$		$2\xi$	$1,0 - 2\xi$
État final (mol)	0,75		0		0,25		0,50	0,50

Comme  $K > 10^4$ , on considère la réaction comme étant totale. On cherche donc le réactif limitant entre  $\text{UO}_2$  et HF, c'est-à-dire qu'on résout

$$\begin{cases} 1,0 - \xi_{\max} = 0 \\ 1,0 - 4\xi_{\max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\max} = 1,0 \\ \xi_{\max} = 0,25 \end{cases}$$

On prend le plus petit  $\xi_{\max}$ , c'est-à-dire  $\xi_{\max} = 0,25 \text{ mol}$ , et on remplit le tableau d'avancement.

2. Même question en partant de 0,1 mol de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Que remarque-t-on dans ce cas ?

**Réponse :**

Équation	$\text{UO}_{2(\text{s})}$	+	$4\text{HF}_{(\text{g})}$	=	$\text{UF}_{4(\text{s})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)
État initial (mol)	0,1		1,0		0		0	1,0
En cours (mol)	$0,1 - \xi$		$1,0 - 4\xi$		$\xi$		$2\xi$	$1,0 - 2\xi$
État final (mol)	0		0,6		0,1		0,2	0,8



Comme  $K \gg 10^4$ , on considère la réaction comme étant totale. On cherche donc le réactif limitant entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{HF}$ , c'est-à-dire qu'on résout

$$\begin{cases} 0,1 - \xi_{\max} = 0 \\ 1,0 - 4\xi_{\max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\max} = 0,1 \\ \xi_{\max} = 0,25 \end{cases}$$

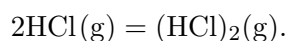
On prend le plus petit  $\xi_{\max}$ , c'est-à-dire  $\boxed{\xi_{\max} = 0,1 \text{ mol}}$ , et on remplit le tableau d'avancement. On remarque que l'on n'atteint pas l'équilibre mais que la réaction s'arrête quand même : c'est une situation de **rupture d'équilibre**. En effet,

$$Q_{r,i} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot,gaz}}^2}{n_{\text{HF}}^4} = 1$$

ce qui est bien  $< K$ .

## IV Constante d'équilibre en phase gaz

On étudie dans cet exercice l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation-bilan :



La constante d'équilibre à la température  $T$  est notée  $K^\circ_1$ .

1. Rappeler à la température  $T$  le lien entre les pressions partielles à l'équilibre,  $p^\circ$  et la constante d'équilibre  $K^\circ_1$ .

**Réponse :**

$$K^\circ_1 = \frac{p_{(\text{HCl})_2} p^\circ}{p_{\text{HCl}}^2}.$$

2. Dans l'hypothèse où les gaz sont parfaits, établir le lien entre la pression partielle et la concentration d'un constituant gazeux. En déduire l'expression de la concentration en dimère  $(\text{HCl})_2$  en phase gazeuse, notée  $[(\text{HCl})_2]$ , en fonction de la concentration de  $\text{HCl}$  en phase gazeuse, notée  $[\text{HCl}]$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits),  $T$ ,  $p^\circ$  et  $K^\circ_1$ .

**Réponse :**

$$\boxed{p_i = [i]RT} \quad ; \quad K^\circ_1 = \frac{[(\text{HCl})_2] p^\circ}{[\text{HCl}]^2 RT} \quad ; \quad \boxed{[(\text{HCl})_2] = \frac{K^\circ_1 [\text{HCl}]^2 RT}{p^\circ}}.$$

## V Détermination d'une constante d'équilibre

1. On étudie l'équilibre  $4\text{HCl(g)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(g)}$  à une température  $T$ . Le mélange initial est équimolaire en  $\text{HCl}$  et  $\text{O}_2$ . La pression totale est fixée à  $P = 2 \text{ bar}$ .

On note  $\tau$  le rapport de la quantité de matière de  $\text{HCl}$  disparu à l'équilibre sur la quantité de matière de  $\text{HCl}$  initial. On mesure  $\tau = 0,8$ . Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de  $\tau$  notamment et la calculer.

**Réponse :**

Soit  $\tau = \frac{n_0 - n_{\text{HCl},f}}{n_0}$  : on a donc  $n_{\text{HCl},f} = -\tau n_0 + n_0$  soit  $n_{\text{HCl},f} = n_0(1 - \tau)$ . D'où le tableau d'avancement en quantité de matière :

Équation	$4\text{HCl(g)}$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	$=$	$2\text{Cl}_2(\text{g})$	$+$	$2\text{H}_2\text{O(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	$n_0$		$n_0$		0		0	$2n_0$
État final	$n_0(1 - \tau)$		$n_0(1 - \tau/4)$		$n_0\tau/2$		$n_0\tau/2$	$n_0(2 - \tau/4)$

Quantité de matière totale de la phase gazeuse :  $n_g = n_0(2 - \tau/4)$

Loi d'action des masses :

$$K^\circ = \frac{(8 - \tau)\tau^4}{16(4 - \tau)(1 - \tau)^4} \cdot \frac{P^\circ}{P_T} = 18$$