

## Correction du TD

## I Transformations

- |              |             |
|--------------|-------------|
| 1) Chimique  | 5) Physique |
| 2) Chimique  | 6) Chimique |
| 3) Nucléaire | 7) Chimique |
| 4) Chimique  | 8) Chimique |

## II Transformations totales

- 1) Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantité de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a  $1,00 + 2,00 = 3,00$  mol de gaz. Ensuite, pour la pression totale on utilise l'équation d'état des gaz parfaits :

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

Il faut donc convertir le volume en  $\text{m}^3$ . 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  $P_{\text{tot}}$  initial.

On remplit la deuxième ligne du tableau avec les coefficients stœchiométriques algébriques des constituants en facteur de chaque  $\xi$ , 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  $\xi$  : 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  $1\xi$ . On ne peut pas calculer précisément la valeur de  $P_{\text{tot}}$  ici, il faudrait l'exprimer en fonction de  $\xi$  (ça viendra dans d'autres exercices).

Enfin, pour trouver le réactif limitant, on résout :

$$\begin{cases} 1,00 - 2\xi_f &= 0 \\ 2,00 - \xi_f &= 0 \end{cases} \iff \begin{cases} \xi_f &= 0,50 \\ \xi_f &= 1,00 \end{cases}$$

La seule valeur possible est la plus petite,  $\xi_f = 0,50$  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  $P_{\text{tot}}$ . D'où le tableau :

Équation	$2\text{NO}_{(\text{g})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\rightarrow$	$2\text{NO}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)	$P_{\text{tot}}$ (bar)
$t = 0$ (mol)	1,00		2,00		0,00	3,00	7,40
$t$ (mol)	$1,00 - 2\xi$		$2,00 - \xi$		$2\xi$	$3,00 - \xi$	—
État final (mol) $\xi_f = 0,5$	0,00		1,50		1,00	2,50	6,20

- 2) Pour une réaction  $aA + bB = cC + dD$ , le fait que les réactifs soient introduits dans les proportions stœchiométriques se traduit par

$$\frac{n_A^0}{a} = \frac{n_B^0}{b} \iff n_B^0 = \frac{b}{a} n_A^0$$

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

On suppose qu'on commence sans  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2$  pour 20% de  $\text{O}_2$ , 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	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})}$	+	$3\text{O}_{2(\text{g})}$	$\rightarrow$	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$n_{\text{N}_2}$ (mol)	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)
$t = 0$ (mol)	2,00		6,00		0,00	24,00	30,00
$t$ (mol)	$2,00 - \xi$		$6,00 - 3\xi$		$2\xi$	24,00	$30,00 + 2\xi$
État final (mol) $\xi_f = 2,00$	0,00		0,00		4,00	24,00	34,00

### III Équilibre... ou pas !

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

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

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

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

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

c – Avec la loi des gaz parfaits, on a

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

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

2) Cas 1 :

a – 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 :

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

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

b – Voir tableau.

c – Pour trouver l'état final dans cette situation, **on détermine  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  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  $n_{\text{O}_2,f} = \xi_f$ , donc si c'est un équilibre  $\xi_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$ .

L'avancement est maximal si  $\text{BaO}_2$  est limitant : on trouve donc  $\xi_{\text{max}}$  en résolvant  $0,20 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ , c'est-à-dire  $\xi_{\text{max}} = 0,1 \text{ mol}$ .

La valeur est finale  $\xi_f$  est la plus petite valeur (en valeur absolue) de  $\xi_{\text{eq}}$  et  $\xi_{\text{max}}$  ; 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 – Voir tableau.

Équation	$2 \text{ BaO}_{2(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ BaO}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}} \text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,20		0,00		0,00	0,00
En cours (mol)	$0,20 - 2\xi(t)$		$2\xi(t)$		$\xi(t)$	$\xi(t)$
État final (mol)	0,088		0,112		0,056	0,056

3) Cas 2 :

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

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

et la réaction est en sens direct.

b – Voir tableau.

c – Même procédé : **on détermine  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  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  $n_{\text{O}_2,f} = \xi_f$ , donc si c'est un équilibre  $\boxed{\xi_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}}$ .

L'avancement est maximal si  $\text{BaO}_2$  est limitant : on trouve donc  $\xi_{\text{max}}$  en résolvant  $0,10 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ , c'est-à-dire  $\boxed{\xi_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}}$ .

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

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

d – Voir tableau.

Équation	$2 \text{ BaO}_{2(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ BaO}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}} \text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,10		0,00		0,00	0,00
En cours (mol)	$0,10 - 2\xi(t)$		$2\xi(t)$		$\xi(t)$	$\xi(t)$
État final (mol)	0,00		0,10		0,05	0,05

4) Cas 3 :

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

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

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

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

b – Voir tableau.

### Important

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  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  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  $\boxed{\xi_{\text{eq}} = -0,044 \text{ mol}}$ .

L'avancement est maximal si  $\text{BaO}$  ou  $\text{O}_2$  sont limitant : on résout donc

$$\begin{cases} 0,05 + 2\xi_{\text{max}} = 0 \\ 0,10 + \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \iff \begin{cases} \xi_{\text{max}} = -0,025 \\ \xi_{\text{max}} = -0,050 \end{cases}$$

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

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

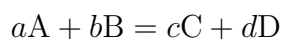
$$\xi_f = \xi_{max} = -0,025 \text{ mol}$$

d – Voir tableau.

Équation	$2 \text{ BaO}_{2(s)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ BaO}_{(s)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}} \text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,10		0,05		0,10	0,10
En cours (mol)	$0,10 - 2\xi(t)$		$0,05 + 2\xi(t)$		$0,10 + \xi(t)$	$0,10 + \xi(t)$
État final (mol)	0,15		0,00		0,075	0,075

## IV Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

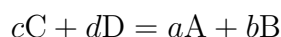
Dans cet exercice, on introduit le lien entre relation sur les équations-bilan et les constantes d'équilibre associées. En effet, on a vu dans le cours que



a pour constante d'équilibre

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

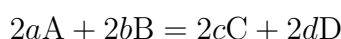
Si on inverse la réaction pour avoir



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

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

Le même raisonnement tient pour montrer que



a pour constante d'équilibre

$$K_3 = K_1^2$$

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

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  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ . On trouve alors :

1)

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

2)

$$(4) = 2(1) \implies K_4^\circ = (K_1^\circ)^2$$

3)

$$(5) = -(1) \implies K_5^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$$

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

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

## V Équilibre avec des solides

- 1) Comme on ne part que de calcaire, la réaction **ne peut avoir lieu que dans le sens direct**. On vérifie cette intuition en calculant  $Q_{r,i}$  pour le comparer à  $K$ , sachant qu'on part d'un récipient vide de gaz au début :

$$Q_{r,i} = \frac{p_{\text{CO}_2,0}}{p^\circ} = 0 < K$$

La réaction se fait bien dans le sens direct.

- 2) Si l'état final est un état d'équilibre, alors avec l'équation précédente on aura

$$p_{\text{CO}_2,\text{eq}} = Kp^\circ$$

$$\iff n_{\text{O}_2,\text{eq}} = \frac{p_{\text{O}_2,\text{eq}}V}{RT} = \frac{Kp^\circ V}{RT}$$

Or, un tableau d'avancement donne que  $n_{\text{O}_2,\text{eq}} = \xi_{\text{eq}}$  ; on trouve donc

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{Kp^\circ V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K = 0,358 \\ V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1100 \text{ K} \\ p^\circ = 1 \text{ bar} \\ R = 8,314 \text{ J mol K}^{-1} \end{cases}$$

A.N. :  $\xi_{\text{eq}} = 39 \text{ mmol}$

Pour savoir si cette valeur est réalisable, on calcule  $\xi_{\text{max}}$  que l'on trouverait si le calcaire était limitant, c'est-à-dire en résolvant  $10 - \xi_{\text{max}} = 0$  : on trouve naturellement  $\xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$ .

On sait que la valeur de  $\xi_f$  est la plus petite valeur absolue entre  $\xi_{\text{eq}}$  et  $\xi_{\text{max}}$ . Or, ici on trouve  $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$ , ce qui veut dire que **l'équilibre ne peut être atteint** et qu'on aura ainsi

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$$

c'est-à-dire que **la réaction est totale**. On peut donc remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

Équation	$\text{CaCO}_{3(s)}$	=	$\text{CaO}_{(s)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mmol)
État initial (mmol)	10		0		0	0
En cours (mmol)	$10 - \xi$		$\xi$		$\xi$	$\xi$
État final (mmol)	0		10		10	10

- 3) En ne partant que de calcaire, dès que  $\xi_f$  atteint  $\xi_{\text{eq}}$  la réaction s'arrêtera puisqu'on aura atteint l'équilibre. Mettre plus de calcaire ne formera pas plus de chaux, l'excédent de réactif initial ne réagira simplement pas. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est de 39 mmol**.

## VI Équilibre en solution aqueuse

- 1) Pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule  $Q_{r,i}$  et on le compare à  $K$  :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{CHH}^-]_{\text{(aq)}}[\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0[\text{F}^-]_0} = 0 < K$$

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	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
État initial	$c$		$c$		$0$		$0$
État final	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$

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

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

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

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

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

$$\boxed{Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}]_0 [\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{F}^{-}]_0} = \frac{c^2}{c^2} = 1 > K}$$

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

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

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
État initial	$c$		$c$		$c$		$c$
État final	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$

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

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

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

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

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.

## VII Équilibre en phase gazeuse

On peut dresser le tableau d'avancement initial dans cette situation :

Équation	$2 \text{FeCl}_{3(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$		$n_{\text{tot}}$
État initial	$n_0$	$n_0$	$2n_0$

- 1) Par la loi d'action des masses et les activités de constituants gazeux :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

- 2) Pour passer des pressions partielles aux quantités de matière, on utilise la loi de DALTON :

### Rappel : loi de DALTON

Soit un mélange de gaz parfaits de pression  $P$ . Les pressions partielles  $P_i$  de chaque constituant  $X_i$  s'exprime

$$P_i = x_i P$$

avec  $x_i$  la fraction molaire du constituant :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

On écrit donc

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}} \quad p_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$$

Pour simplifier l'écriture, on peut séparer les termes de pression totale des termes de matière en comptant combien vont arriver « en haut » et combien « en bas » : 1 en haut contre 2 en bas, on se retrouvera avec  $p_{\text{tot}}$  au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de  $p^\circ$  qui reste au numérateur. Comme  $n_{\text{tot}}$  apparaît le même nombre de fois que  $p_{\text{tot}}$  mais avec une puissance -1, on sait aussi qu'il doit se retrouver au numérateur, là aussi logiquement pour avoir l'homogénéité vis-à-vis de la quantité de matière. Ainsi,

$$Q_r = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} / \cancel{n_{\text{tot}}} \times \cancel{p_{\text{tot}}} p^\circ}{n_{\text{FeCl}_3}^2 / \cancel{n_{\text{tot}}} \times \cancel{p_{\text{tot}}}} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} n_{\text{tot}} p^\circ}{n_{\text{FeCl}_3}^2 p_{\text{tot}}}$$

Avec  $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$  et  $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_0 = n_{\text{FeCl}_3}$ , on a  $n_{\text{tot}} = 2n_0$  (cf. tableau d'avancement), d'où

$$Q_{r,i} = \frac{n_0 \times 2n_0}{n_0^2} \frac{1}{2} \Leftrightarrow \boxed{Q_{r,i} = 1}$$

- 3) Le système serait à l'équilibre si  $Q_{r,i} = K^\circ$ ; or, ici  $Q_{r,i} \neq K$ , donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus,  $Q_{r,i} < K$  donc le système évoluera dans le sens direct.
- 4) On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

Équation	$2 \text{FeCl}_{3(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$		$n_{\text{tot}}$
État initial	$n$	0	$n$
État final	$n - 2\xi$	$\xi$	$n - \xi$



On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon  $\xi$  pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par  $K^\circ$  :

$$K^\circ = \frac{\xi(n-\xi)}{(n-2\xi)^2} \underbrace{\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}}_{=\frac{1}{2}} \Leftrightarrow K^\circ = \underbrace{\frac{n^\circ}{n^2}}_{=1} \frac{\xi/n(1-\xi/n)}{(1-2\xi/n)^2} \frac{1}{2}$$

Pour simplifier les calculs, posons  $z = \frac{\xi}{n}$ . L'équation précédente devient :

$$K^\circ = \frac{1}{2} \frac{z(1-z)}{(1-2z)^2} \Leftrightarrow 2K^\circ(1-2z)^2 = z(1-z) \\ \Leftrightarrow 2K^\circ(1-4z+4z^2) = z-z^2 \Leftrightarrow z^2(8K^\circ+1) - z(8K^\circ+1) + 2K^\circ = 0$$

On trouve un polynôme du second degré. Pour simplifier l'application numérique, on convertit directement  $K^\circ$  dans sa valeur pour avoir

$$z^2(167.4) - z(167.4) + 41.6 = 0$$

Soit  $\Delta$  son discriminant : on a  $\Delta = 167,4$  et les racines sont  $\begin{cases} z_1 = 0,54 \\ z_2 = 0,46 \end{cases}$ .

Étant donné qu'on part de  $\xi = 0$  et que  $\xi$  augmente, la valeur que prendrait  $z_{\text{eq}}$  serait  $z_{\text{eq}} = 0,46$ . On doit cependant vérifier que cette valeur est bien possible, en déterminant  $z_{\text{max}}$  : pour cela, on résout  $n - 2\xi = 0$ , ce qui donne  $z_{\text{max}} = 0,5$ . On a bien  $z_{\text{eq}} < z_{\text{max}}$ , donc **l'équilibre est atteint** et on a  $\xi/n = 0,46$ .

## VIII Transformations de gaz

1) Par la loi d'action des masses, on a

$$K^\circ_1 = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{S}}} \underbrace{\frac{p^{\circ 5/2}}{p^{\circ 2}}}_{=p^{\circ 1/2}} \Leftrightarrow K^\circ_1 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot,gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left( \frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}$$

Soit  $n_0$  la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{S}$  introduite initialement : pour que  $\text{O}_2$  soit introduit dans les proportions stœchiométriques, on relie sa quantité initiale à celle de  $\text{H}_2\text{S}$  *via* les coefficients stœchiométriques tel que  $n_{\text{O}_2}^0 = \frac{3}{2} n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{3}{2} n_0$ . D'où le tableau d'avancement :

Équation	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+	$\frac{3}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	$n_0$		$\frac{3}{2} n_0$		0		0	$\frac{5}{2} n_0$
État final	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$\frac{3}{2} n_0 - \frac{3}{2} \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$	$\frac{5}{2} n_0 - \frac{1}{2} \xi_{\text{eq}}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de  $K^\circ_1$  par les expressions avec  $\xi_{\text{eq}}$  :

$$K^\circ_1 = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 (\frac{5}{2} n_0 - \frac{1}{2} \xi_{\text{eq}})^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}}) (\frac{3}{2} n_0 - \frac{3}{2} \xi_{\text{eq}})^{3/2}} \left( \frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}$$

2) Par la loi d'action des masses, on a

$$K^{\circ}_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^{\circ}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{S}^2}} \Leftrightarrow K^{\circ}_1 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot,gaz}} p^{\circ}}{n_{\text{H}_2\text{S}}^2 n_{\text{SO}_2} p}$$

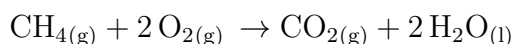
Soit  $n_1$  la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{S}$  introduite initialement, et  $n_2$  la quantité de matière initiale en  $\text{SO}_2$  :

Équation	$2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+	$3 \text{S}_{(\text{l})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	$n_1$		$n_2$		0		0	$n_1 + n_2$
État final	$n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$		$n_2 - \xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$		$3\xi_{\text{eq}}$	$n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de  $K^{\circ}_1$  par les expressions avec  $\xi_{\text{eq}}$  :

$$K^{\circ}_1 = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}) p^{\circ}}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_2 - \xi_{\text{eq}}) p}$$

3) L'équation bilan équilibrée est :



Soit  $n_0$  la quantité initiale en dioxygène. Si la moitié seulement est consommée, alors que la réaction est totale, c'est que le méthane est limitant. On trouve la quantité de  $\text{CH}_4$  à introduire initialement en dressant le tableau d'avancement pour que  $n_{\text{H}_2\text{O},f} = \frac{1}{2}n_0$ , c'est-à-dire  $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$  : on obtient

$$\xi_{\text{max}} = \frac{1}{4}n_0 \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_4}^0 - \xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{donc} \quad n_{\text{CH}_4}^0 = \frac{1}{4}n_0$$

Équation	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	+	$2 \text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	+	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	$\frac{1}{4}n_0$		$n_0$		0		0	$\frac{5}{4}n_0$
État initial	$\frac{1}{4}n_0 - \xi$		$n_0 - 2\xi$		$\xi$		$2\xi$	$\frac{5}{4}n_0 - 2\xi$
État final	0		$\frac{1}{2}n_0$		$\frac{1}{4}n_0$		$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{3}{4}n_0$

## IX Coefficient de dissociation

- 1) Pour connaître l'état de l'eau, on détermine la température en degrés pour interpréter par des connaissances élémentaires si elle est solide (glace), liquide, ou vapeur :  $400 \text{ K} = 127^{\circ}\text{C}$ , et la pression est de 1 bar, c'est-à-dire presque la pression habituelle. À cette température, l'eau est sous forme vapeur.
- 2) La constante est extrêmement petite :  $K \ll 10^{-4}$ , donc la réaction est **quasi-nulle** dans ce sens : l'eau ne se dissocie pratiquement pas de cette manière et est par conséquent très stable.
- 3) Si on introduit de l'eau pure, on n'a pas les autres composants au départ. Soit  $n_0$  la quantité de matière d'eau pure introduite : on dresse le tableau d'avancement

Équation	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	=	$2 \text{H}_{2(\text{g})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
État initial	$n_0$		0		0	$n_0$
État final	$n_0 - 2\xi$		$2\xi$		$\xi$	$n_0 + \xi$

Le coefficient de dissociation correspond à la quantité d'eau transformée sur la quantité initiale, c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$$

On va donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière pour introduire  $\xi$  et faire apparaître  $\alpha$ , à l'aide de l'activité d'un gaz, de la loi de DALTON puis de la définition de la fraction molaire :

$$\begin{aligned} K &= \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}^2} p^\circ} \iff K = \frac{n_{\text{H}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}^2} n_{\text{tot,gaz}}} \underbrace{\frac{p}{p^\circ}}_{=1} \\ \iff K &= \frac{4\xi^3}{(n_0 - 2\xi)^2 (n_0 + \xi)} \iff K = \underbrace{\frac{n_0^3}{n_0^3}}_{=1} \frac{4 \left(\frac{\xi}{n_0}\right)^3}{\left(1 - \frac{2\xi}{n_0}\right)^2 \left(1 + \frac{\xi}{n_0}\right)} \\ \iff K &= \frac{4 \left(\frac{\alpha}{2}\right)^3}{(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \iff \boxed{K = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}} \end{aligned}$$

Une résolution numérique (Python ou calculatrice) donne

$$\boxed{\alpha = 3,97 \times 10^{-20} \ll 1}$$

Ceci est en accord avec le très faible avancement de la réaction.

- 4) En prenant  $\alpha = 0,30$ , cela veut dire que 30% de l'eau se dissocie, l'eau ne serait plus stable dans ces conditions. La valeur de  $K$  correspondant est  $K = 2,4 \times 10^{-2}$ , ce qui est peut favorisé dans le sens direct mais pas quasi-nulle.

## X | Ions mercure

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

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

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

$$\boxed{Q_{r,i} = \frac{c'_1}{c'_2} = 2 < K} \implies \text{évolution sens direct}$$

- 2) On dresse le tableau d'avancement en concentration :

Équation	$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	=	$\text{Hg}^{2+}_{2(\text{aq})}$
État initial	$c'_2$		excès		$c'_1$
En cours	$c'_2 - x$		excès		$c'_1 + x$
État final ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	0,013		excès		1,187

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

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

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