

Sujet 1 – corrigé

I Equilibre chimique

1. Compléter le tableau d'avancement (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 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 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	excès	0,3	0	0,1	
En cours ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	excès	$0,3 - 2x$	x	$0,1 + 2x$	
État final ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	excès	0,3	9×10^{-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 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 :

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

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

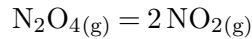
$$\text{A.N. : } \boxed{x_{\text{eq}} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

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.

Sujet 2 – corrigé

I Détermination d'une constante d'équilibre

On introduit $n_0 = 50 \text{ mmol}$ de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ 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 $P_f = 0,6 \text{ bar}$, calculer l'avancement final ξ_f .

Réponse :

Hyp : GP

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

2. Exprimer la constante d'équilibre K° à la température 300 K en fonction de ξ_f et des données du problème. Faire l'application numérique. Commenter.

Réponse :

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

En accord avec une réaction "équilibrée"

Données : on prendra $R = 8 \text{ SI}$.

II Formation du monoxyde d'azote

On introduit 17 g d'ammoniac NH_3 avec 32 g de dioxygène pour former de l'eau et du monoxyde d'azote NO . On suppose la réaction totale.

1. Déterminer les masses des différents composés à l'état final. On donne les masses molaires :

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse :

Tableau d'avancement en quantité de matière

	$2 \text{NH}_{3(g)}$	+	$\frac{5}{2} \text{O}_{2(g)}$	=	$2 \text{NO}_{(g)}$	+	$3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
EI	1 mol		1 mol		0		0
EF	$1 - 2\xi_f$		$1 - 5/2\xi_f$		$2\xi_f$		$3\xi_f$
	= 0,2 mol		0		= 0,8 mol		= 1,2 mol

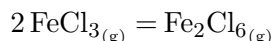
Réactif limitant O_2 : $\xi_f = 0,4 \text{ mol}$

Masses finales :

- $m(\text{NH}_3) = 3,4 \text{ g}$
- $m(\text{NO}) = 24 \text{ g}$
-
- $m(\text{H}_2\text{O}) = 21,6 \text{ g}$

Sujet 3 – corrigé

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 , de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée et d'équation-bilan



La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{\text{tot}} = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$. À la température $T_1 = 750 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 20,8$. Le système est maintenu à la température $T_1 = 750 \text{ K}$. Initialement le système contient n_0 moles de FeCl_3 et de Fe_2Cl_6 . Soit n_{tot} la quantité totale de matière d'espèces dans le système.

- Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de p° .

Réponse :

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

Équation		$2\text{FeCl}_{3(g)}$	$=$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n_0		n_0	$2n_0$

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

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

- Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de p° . Calculer la valeur initial $Q_{r,0}$ du quotient de réaction.

Réponse :

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_{tot} au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de p° qui reste au numérateur. Comme n_{tot} apparaît le même nombre de fois que p_{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,

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

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

$$Q_{r,0} = \frac{n_0 \times 2n_0}{n_0^2} \frac{1}{2} \Leftrightarrow Q_{r,0} = 1$$

3. Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

Réponse :

Le système serait à l'équilibre si $Q_{r,0} = K^\circ$; or, ici $Q_{r,0} \neq K^\circ$, donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus, $Q_{r,0} < K^\circ$ donc le système évoluera dans le sens direct.

On considère désormais une enceinte indéformable, de température constante $T_1 = 750 \text{ K}$, initialement vide. On y introduit une quantité n de FeCl_3 gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $p = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

4. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $z = \xi/n$.

Réponse :

On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

Équation		$2\text{FeCl}_{3(g)}$	$=$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n		0	n
Final	$\xi = \xi_f$	$n - 2\xi$		ξ	$n - \xi$

On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon ξ pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par K° :

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

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

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

On trouve un polynôme du second degré. Soit Δ son discriminant :

$$\begin{aligned} \Delta &= (8K^\circ+1)^2 - 4(8K^\circ+1) \times 2K^\circ \\ &\Leftrightarrow \Delta = (8K^\circ+1)(8K^\circ+1-8K^\circ) \\ &\Leftrightarrow \boxed{\Delta = 8K^\circ+1} \quad \text{avec} \quad \{ K^\circ = 20,8 \\ \text{A.N. : } \Delta &= 167,4 \end{aligned}$$

$$\text{Les racines sont } \begin{cases} z_1 = 0,54 \\ z_2 = 0,46 \end{cases}.$$

Étant donné qu'on part de $\xi = 0$ et que ξ augmente, la valeur que prendrait z_{eq} serait $z_{\text{eq}} = 0,46$. On doit cependant vérifier que cette valeur est bien possible, en déterminant z_{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 $\underline{\xi/n = 0,46}$.

Sujet 4 – corrigé

I Utilisation du quotient de réaction (★★)

Un récipient de volume $V_0 = 2,00 \cdot \text{l}$ contient initialement $0,500 \cdot \text{mol}$ de COBr_2 , qui se décompose à une température de $T_0 = 300 \cdot \text{K}$ selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits. La réaction se fait à température et à volume constants.

1. Déterminer la pression initiale du système en Pa, puis en bar.

Réponse :

D'après la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{init}} = \frac{n_{\text{init}} RT_0}{V_0} = 6,24 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa} = 6,24 \cdot \text{bar}$$

2. Déterminer le quotient de réaction initial de ce système chimique. En déduire le sens d'évolution de ce système.

Réponse :

Comme il n'y a aucun produit, le quotient réactionnel initial est nul. D'après la loi d'action de masse, la réaction va donc s'effectuer dans le **sens direct**.

3. Exprimer la pression totale du système à l'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre x , T_0 et V_0 .

Réponse :

Espèce	COBr_2	CO	Br_2
État initial (mol)	0,5	0	0
État final (mol)	$0,5 - x$	x	x

D'après la loi de Dalton et la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{tot}} = \frac{(0,5 - x + x + x) RT_0}{V_0} = P_{\text{init}} + \frac{x RT_0}{V_0}.$$

4. Quelle est la composition du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre de la réaction précédemment citée vaut $K^\circ = 5$ à $300 \cdot \text{K}$?

Réponse :

D'après la loi d'action de masse : $Q_{\text{r,eq}} = K^\circ$. On a alors :

$$K^\circ = \frac{x^2}{0,5 - x} \times \frac{RT_0}{P^\circ V_0}$$

On pose pour alléger les notations :

$$\alpha = \frac{RT_0}{P^\circ V_0}.$$

On trouve alors une équation de degré 2 :

$$\alpha x^2 + K^\circ x - 0,5K^\circ = 0.$$

Le discriminant est :

$$\Delta = (K^\circ)^2 + 4 \times \alpha \times 0,5K^\circ = 150.$$

Les solutions sont :

$$x = \frac{-5 \pm \sqrt{\Delta}}{2\alpha}.$$

En ne gardant que la solution positive :

$$x = 0,29 \cdot \text{mol}.$$

La composition finale du système est donc :

Espèce	COBr ₂	CO	Br ₂
État final (mol)	0,31	0,29	0,29

5. Calculer le pourcentage de COBr₂(g) décomposé à cette température. Conclure.

Réponse :

La fraction est :

$$\frac{31}{50} = 62\%.$$

6. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00·mol de monoxyde de carbone CO, sans modifier la température ni le volume du système. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,int}$ juste après l'introduction du monoxyde de carbone et conclure quant à l'évolution ultérieure du système.

Réponse :

Le quotient de réaction initial est :

$$Q_{r,int} = \frac{2,29 \times 0,29 \times \alpha}{0,21} = 39,4.$$

Puisque $Q_{r,int} > K^\circ$, alors d'après la loi d'action de masse, la réaction va s'effectuer dans le sens indirecte.