

Correction du TD

I Transformations totales

- 1) Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantités de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a $n_0(\text{NO}_{(\text{g})}) + n_0(\text{O}_{2(\text{g})}) = 3,00$ 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 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
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 :

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

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) 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 $n_{O_2}^0 = 3n_{C_2H_5OH}^0$, c'est-à-dire $n_{O_2}^0 = 6,00$ 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 $n_{tot,gaz}$ 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)		$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$				n_{N_2}	$n_{tot,gaz}$
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

II Équilibre... ou pas !

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

$$K^\circ = \frac{p_{O_2,eq}}{p^\circ}$$

b – On a la valeur de K° et la valeur de p° : de l'équation précédente on isole $p_{O_2,eq}$:

$$p_{O_2,eq} = K^\circ p^\circ \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 0,50 \\ p^\circ = 1,00 \text{ bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } p_{O_2,eq} = 0,50 \text{ bar} = 5,0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

c – Avec la loi des gaz parfaits, on a

$$p_{O_2,eq}V = n_{O_2,eq}RT \iff n_{O_2,eq} = \frac{p_{O_2,eq}V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1068,15 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } n_{O_2,eq} = 0,056 \text{ mol}$$

- 2) Cas 1 :

Équation		$2BaO_{2(s)} \rightleftharpoons 2BaO_{(s)} + O_{2(g)}$			$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20	0,00	0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ	$0,20 - 2\xi$	2ξ	ξ	ξ
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,088	0,112	0,056	0,056

- 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 :

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

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

- b – Voir tableau.

c –



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

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

- d – Voir tableau.

3) 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 $\xi_{eq} > \xi_{max}$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

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

d – Voir tableau.

4) 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.



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 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 $n_{\text{O}_2,eq} = 0,056 \text{ mol}$ 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 $\xi_{eq} = -0,044 \text{ mol}$.

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

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

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

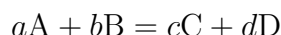
La valeur est finale ξ_f est la plus petite valeur **en valeur absolue** de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $|\xi_{eq}| > |\xi_{max}|$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

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

d – Voir tableau.

III Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

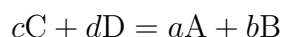
- 1) Dans cet exercice, on introduit le lien entre relation sur les équations-bilan et les constantes d'équilibre associées. En effet, on a vu dans le cours que



a pour constante d'équilibre

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

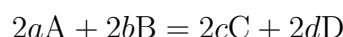
Si on inverse la réaction pour avoir



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

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° 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 :

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

IV 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 $Q_{r,0}$ pour le comparer à K , sachant qu'on part d'un récipient vide de gaz au début :

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

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

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

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

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

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

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

Pour savoir si cette valeur est réalisable, on calcule ξ_{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 ξ_f est la plus petite valeur absolue entre ξ_{eq} et ξ_{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

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

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

Équation		$\text{CaCO}_{3(s)}$	$=$	$\text{CaO}_{(s)}$	$+$	$\text{CO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	10		0		0	0
Interm. (mmol)	ξ	$10 - \xi$		ξ		ξ	ξ
Final (mmol)	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0		10		10	10

3) En ne partant que de calcaire, dès que ξ_f atteint ξ_{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 $\xi_{\text{max}} = 39 \text{ mmol}$** .

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer la quantité de $\text{CO}_{2(g)}$: on diminue alors Q_r qui peut repasser en-dessous de K° . Il suffit pour ça de **travailler en volume ouvert** ou **d'aspirer le $\text{CO}_{2(g)}$** .

V Équilibre en solution aqueuse

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

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

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

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

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

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) 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

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

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

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.

VI Équilibre en phase gazeuse

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

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

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

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

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_{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

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

3) 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.

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

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

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

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 $\underline{\xi/n = 0,46}$.

VII Transformations de gaz

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

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{S}}} \underbrace{\frac{p^{5/2}}{p^{\circ 2}}}_{=p^{\circ 1/2}} \Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot,gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}$$

Soit n_0 la quantité de matière de H_2S introduite initialement : pour que O_2 soit introduit dans les proportions stœchiométriques, on relie sa quantité initiale à celle de H_2S *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		$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+	$\frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n_0		$\frac{3}{2}n_0$		0		0	$\frac{5}{2}n_0$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{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_1° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$\boxed{K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 (\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}})^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}})^{3/2}} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}}$$

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

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{S}}^2} \Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot,gaz}} p^\circ}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{H}_2\text{S}}^2 p}$$

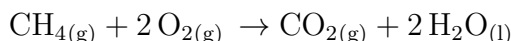
Soit n_1 la quantité de matière de H_2S introduite initialement, et n_2 la quantité de matière initiale en SO_2 :

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

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de K_1° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$K_1^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}})}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_2 - \xi_{\text{eq}})} \frac{p^\circ}{p}$$

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 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		$\text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$\frac{1}{4}n_0$	n_0	0	0	$\frac{5}{4}n_0$
Interm.	ξ	$\frac{1}{4}n_0 - \xi$	$n_0 - 2\xi$	ξ	2ξ	$\frac{5}{4}n_0 - 2\xi$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0	$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{1}{4}n_0$	$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{3}{4}n_0$

VIII 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		$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$			$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n_0	0	0	n_0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - 2\xi_{\text{eq}}$	$2\xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	$n_0 + \xi_{\text{eq}}$

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

$$\alpha = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}$$

On va donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière pour introduire ξ_{eq} et faire apparaître α , à l'aide de l'activité d'un gaz, de la loi de DALTON puis de la définition de la fraction molaire :

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

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 $K^\circ = 2,4 \times 10^{-2}$, ce qui est peu favorisé dans le sens direct mais pas quasi-nulle.

IX Ions mercure

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

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

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

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

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

Équation		$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	=	$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$
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

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

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