# /38 E1 Réaction du dibromure de cuivre

On considère la dismutation du dibromure de cuivre selon l'équation :

$$2\,\mathrm{CuBr_{2(s)}} = 2\,\mathrm{CuBr_{(s)}} + \mathrm{Br_{2(g)}}$$

Cet équilibre se déroule dans un réacteur de volume constant $V = 1{,}0\,\mathrm{L}$. On mesure la pression à l'équilibre dans le réacteur, $P_{\mathrm{eq}}$, en fonction de la température $T$. Dans les cas d'un excès de $\mathrm{CuBr_2}$, les résultats sont compilés dans le tableau suivant :

**Tableau 1** – Pression d'équilibre de la dismutation du dibromure de cuivre

| $T$ (K) | 473 | 488 | 503 | 523 |
|---|---|---|---|---|
| $P_{\mathrm{eq}}$ (mbar) | 52,6 | 54,2 | 140,8 | 321,1 |

/4 1 Exprimer puis calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température $T = 200\,°\mathrm{C}$.

**Réponse**

Il est indiqué que les mesures sont effectuées avec un excès de $\mathrm{CuBr_2}$, qui est donc encore présent à la fin de la réaction. Il s'agit donc d'un état d'équilibre, et on donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K^\circ \overset{\textcircled{1}}{=} Q_{r,\mathrm{eq}}$$

$$\Leftrightarrow K^\circ \overset{\textcircled{1}}{=} \frac{a_{\mathrm{BR_2,eq}} \cdot a^2_{\mathrm{CuBr,eq}}}{a_{\mathrm{CuBr_2,eq}}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K^\circ \overset{\textcircled{1}}{=} \frac{p_{\mathrm{Br_2,eq}}}{p^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p_{\mathrm{Br_2,eq}} = 52{,}6 \times 10^{-3}\,\mathrm{bar} \\ p^\circ = 1\,\mathrm{bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{K^\circ \overset{\textcircled{1}}{=} 52{,}6 \times 10^{-3}}$$

◇

On introduit une quantité de matière $n_1 = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{CuBr_2}$ dans le réacteur. La température est supposée constante à $200\,°\mathrm{C}$.

/13 2 Déterminer la composition et la pression à l'état final. Comment s'appelle cet état final ?

**Réponse**

On suppose un état d'équilibre. La pression finale vaut alors 52,6 mbar d'après le tableau de valeurs. On peut en déduire la quantité de dibrome formé, et donc l'avancement grâce à un tableau :

| **Équation** ①+① | | $2\mathrm{CuBr_{2(s)}}$ = | $2\mathrm{CuBr_{(s)}}$ + | $\mathrm{Br_{2(g)}}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Initial | $\xi = 0$ | $n_1$ | 0 | 0 | ① |
| Final | $\xi_f$ | $n_1 - 2\xi_f$ | $2\xi_f$ | $\xi_f$ | ① |
| Final (mmol) | $\xi_f = \xi_{\max}$ | 0 | 2,00 | 1,00 | ① |

Ainsi, on trouve

$$n_{\mathrm{Br_2},eq} = \boxed{\xi_{\mathrm{eq}} \overset{\textcircled{1}}{=} \frac{P_{\mathrm{eq}} V}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P_{\mathrm{eq}} = 52{,}6 \times 10^2\,\mathrm{Pa} \\ V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \\ R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} \\ T = 473\,\mathrm{K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{\xi_{\mathrm{eq}} \overset{\textcircled{1}}{=} 1{,}34\,\mathrm{mmol}}$$

Or, on trouve facilement l'avancement maximal :

$$n_1 - 2\xi_{\max} = 0 \Leftrightarrow \boxed{\xi_{\max} \overset{\textcircled{1}}{=} \frac{n_1}{2}} \Rightarrow \underline{\xi_{\max} \overset{\textcircled{1}}{=} 1{,}00\,\mathrm{mmol}} < \xi_{\mathrm{eq}}$$

Ainsi, $\boxed{\xi_f \overset{\textcircled{1}}{=} \xi_{\max}}$ **rupture d'équilibre** ①

On complète alors la dernière ligne du tableau. Quant à la pression, on la calcule avec la quantité de dibrome à l'état final, $n_{Br_2,f} = 1{,}00\,\text{mmol}$ :

$$\boxed{P_f \overset{1}{=} \frac{n_{Br_2,f}RT}{V}} \Rightarrow \underline{P_f \overset{1}{=} 3{,}9 \times 10^{-2}\,\text{bar}}$$

3 Préciser l'évolution du système précédent pour les trois modifications suivantes :

/2 a – Ajout de $CuBr_2$ à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système était en rupture d'équilibre. L'ajout de réactif va donc entraîner l'évolution en sens direct 1, et selon la quantité ajoutée le système peut aboutir à une nouvelle rupture d'équilibre ou à un état d'équilibre. 1

/1 b – Ajout de CuBr à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système est en rupture d'équilibre car le réactif est limitant. Ajouter un produit ne change rien. 1

/1 c – Ajout de $Br_2$ à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système est en rupture d'équilibre car le réactif est limitant. Ajouter un produit ne change rien. 1

On considère maintenant une quantité de matière initiale de $CuBr_2$ $n_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ dans les mêmes conditions.

/6 4 Déterminer la composition et la pression à l'état final. Comment s'appelle cet état final ?

**Réponse**

De la même manière que précédemment, on a $\xi_{eq}$ inchangé 1, seulement on trouve $\xi_{max} \overset{1}{=} 5{,}00\,\text{mmol} > \xi_{eq}$ ; ainsi $\xi_f = \xi_{eq}$ 1, on atteint donc un **état d'équilibre** 1 et on peut compléter le tableau d'avancement :

| Équation | | $2CuBr_{2(s)}$ = | $2CuBr_{(s)}$ + | $Br_{2(g)}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Initial | $\xi = 0$ | $n_2$ | 0 | 0 | |
| Final (mmol) | $\xi_f = \xi_{eq}$ | 7,32 | 2,68 | 1,34 | 1 |

On a alors

$$\boxed{P_f = P_{eq}} \Rightarrow \underline{P_f \overset{1}{=} 52{,}6\,\text{mbar}}$$

5 Préciser l'évolution du système précédent pour les trois modifications suivantes :

/1 a – Ajout de $CuBr_2$ à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système est à l'équilibre, et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution. 1

/1 b – Ajout de CuBr à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système est à l'équilibre, et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution. 1

/2 c – Ajout de $Br_2$ à $T$ et $P$ constantes.

**Réponse**

Le système est à l'équilibre, et l'ajout d'un constituant gazeux augmente le quotient de réaction 1. Celui-ci devient donc plus grand que la constante d'équilibre, et il y a alors **évolution en sens indirect**. 1

/7 6 On souhaite maintenant déterminer l'influence du volume du réacteur sur la pression mesurée à l'état final $P_f$, à température constante et à partir d'un état initial contenant $n_0$ moles de $CuBr_2$.

Tracer le graphique $P_f = f(V)$ et préciser les coordonnées du point remarquable.

**Réponse**

Pour un excès de $CuBr_2$, l'état final sera un état d'équilibre donc la pression sera constante, avec

$$P_f = K^\circ P^\circ \qquad (1)$$

En revanche, si $CuBr_2$ est en défaut, il y a rupture d'équilibre, et on aura

$$n_{Br_2,f} = \xi_{max} \overset{(1)}{=} \frac{n_0}{2} \Rightarrow P_f \overset{(1)}{=} \frac{n_0 RT}{2V}$$

La limite de défaut/excès de $CuBr_2$ est trouvée lorsque la quantité introduite permet tout juste d'atteindre l'état d'équilibre tout en ayant donc la pression maximale ; soit $V_{lim}$ le volume limite, on a alors

$$\frac{n_0 RT}{2V_{lim}} \overset{(1)}{=} K^\circ P^\circ \Leftrightarrow \boxed{V_{lim} \overset{(1)}{=} \frac{n_0 RT}{2K^\circ P^\circ}}$$

D'où le graphique :

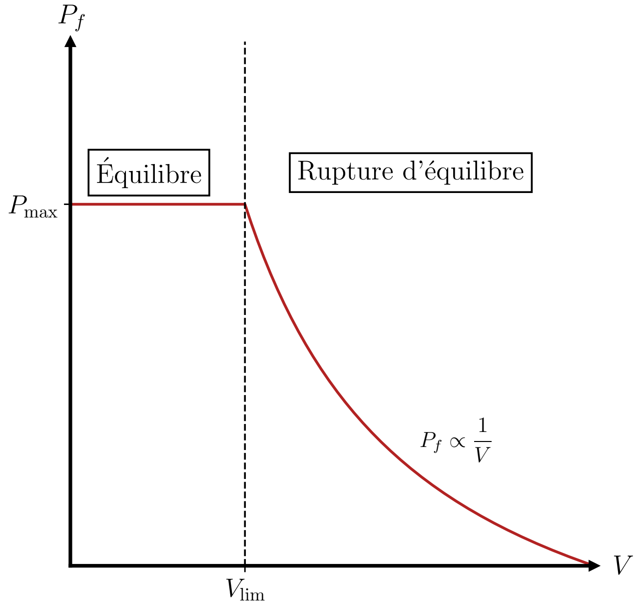


**Figure 1** – Tracé $P_f = f(V)$. (1) + (1)