Exercices Classiques — Chapitre 2 Equilibres Chimiques

Table des matières

1	Dissolution de l'hydroxyapatite	2
2	Calcul d'une constante d'équilibre	5
3	Rendement d'une estérification	7
4	Equilibre acido-basique	11
5	Décomposition de l'oxyde de cuivre	15

1 Dissolution de l'hydroxyapatite

Niveau de difficulté : *\pi \pi \pi (fondamentaux)
Compétences visées :

- Etablir un tableau d'avancement molaire ou en concentration.
- Écrire une équation de dissolution d'un solide ionique en solution aqueuse.
- Modéliser un équilibre chimique hétérogène avec constante d'équilibre.
- Exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

Enoncé

L'hydroxyapatite phosphocalcique, appelée plus simplement l'hydroxyapatite, de formule $Ca_5(PO_4)_3OH$, est le constituant chimique principal de la partie minérale de l'os. Sa synthèse permet la production d'os artificiel.

On effectue la synthèse de l'hydroxyapatite en dissolvant dans l'eau, en milieu basique, du nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ et de l'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ solides. La transformation chimique est totale. Elle peut être modélisée par la réaction d'équation :

$$5 \, \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3 \, \text{HPO}_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} \\ = 0 \, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH}_{(s)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(aq)} + 4 \, \text{NH}_4{}^+{}_{(a$$

- 1. Quelles masses de nitrate de calcium et d'hydrogénophosphate d'ammonium faut-il utiliser pour préparer une quantité d'hydroxyapatite égale à $n=0.0100\,\mathrm{mol}$?
- 2. Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'hydroxyapatite en ions $Ca_{(aq)}^{2+}$, PO_4^{3-} (aq) et $HO_{(aq)}^{-}$.
- 3. En réalité, l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique observée lorsqu'on introduit l'hydroxyapatite dans l'eau s'écrit :

$$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 5Ca_{(aq)}^{2+} + 3HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4HO_{(aq)}^{-}$$

La constante d'équilibre associée à cette équation est $K = 10^{-67,2}$ à 25 °C. Calculer la solubilité s de l'hydroxyapatite dans l'eau à 25 °C, définie comme la concentration des ions calcium dans la solution à l'équilibre, à partir d'un excès de solide introduit.

Données:
$$M(Ca(NO_3)_2) = 164 \,\mathrm{g \cdot mol^{-1}} \,\mathrm{et} \, M((NH_4)_2 HPO_4) = 132 \,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

Corrigé

1. Tableau d'avancement de la réaction de synthèse :

mol

$$5 \, \text{Ca}^{2+} + 3 \, \text{HPO}_4^{2-} + 4 \, \text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_2 \, \text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \, \text{OH} + 4 \, \text{NH}_4^+$$

 État initial
 n_0
 n_1
 n_2
 excès
 0
 $2n_1$

 État final
 $n_0 - 5\xi$
 $n_1 - 3\xi$
 $n_2 - 4\xi$
 excès
 ξ
 $2n_1 + 4\xi$

On souhaite préparer $\xi_f = 0.010 \, \text{mol d'hydroxyapatite}$. Il faut donc introduire :

$$n_0 = 5\xi_f = 0.050 \,\text{mol}, \quad n_1 = 3\xi_f = 0.030 \,\text{mol}$$

Les masses nécessaires sont alors :

$$m_{\text{Ca(NO}_3)_2} = n_0 \cdot M = 0.050 \times 164 = 8.2 \text{ g}$$

 $m_{\text{(NH}_4)_2\text{HPO}_4} = n_1 \cdot M = 0.030 \times 132 = 4.0 \text{ g}$

2. Dissolution de l'hydroxyapatite :

$$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} \Longrightarrow 5Ca_{(aq)}^{2+} + 3PO_4^{3-}{}_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-}$$

3. Tableau d'avancement volumique (en concentrations) :

$$mol.L^{-1}$$
 $Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}$ $+$ $3H_2O$ \Longrightarrow $5Ca^{2+}$ $+$ $3HPO_4^{2-}$ $+$ $4OH^-$ État initialexcèsexcès000État finalexcèsexcès $5x$ $3x$ $4x$

Équation de la constante d'équilibre :

$$K = [Ca^{2+}]^5 [HPO_4^{2-}]^3 [OH^-]^4 = (5x)^5 \cdot (3x)^3 \cdot (4x)^4$$

$$K = (5^5 \cdot 3^3 \cdot 4^4) \cdot x^{12} = 2.16 \times 10^{-58}$$

On isole x:

$$x = \left(\frac{K}{5^5 \cdot 3^3 \cdot 4^4}\right)^{1/12} = \left(\frac{K}{2,16 \times 10^7}\right)^{1/12}$$

Donc:

$$s = [Ca^{2+}] = 5x = 7.29 \times 10^{-6} \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

Point Méthode

Exploiter une constante d'équilibre pour une solubilité

Lorsque l'on connaît la constante d'équilibre *K* d'une dissolution :

- 1. Établir un tableau d'avancement en *concentrations molaires* (*x* : solubilité partielle du solide).
- 2. Exprimer K en fonction de x (avec les bons exposants).
- 3. Isoler $x : K = A \cdot x^n \Rightarrow x = \left(\frac{K}{A}\right)^{1/n}$.
- 4. Multiplier par le coefficient du cation pour obtenir la solubilité effective.

? Foire aux erreurs

- Oublier d'utiliser les coefficients stœchiométriques dans les tableaux d'avancement.
- Oublier que les solides purs et les solvants ne figurent pas dans l'expression de *K* : leur activité vaut 1.
- Ne pas exprimer la solubilité réelle à partir de l'espèce demandée : ici, $[Ca^{2+}] = 5x$.
- Négliger les unités dans le résultat final ($mol \cdot L^{-1}$).

2 Calcul d'une constante d'équilibre

Niveau de difficulté : 🛊 🛊 🛊 (fondamentaux) Compétences visées :

- Etablir un tableau d'avancement molaire ou en concentration.
- Écrire une équation de dissolution d'un solide ionique en solution aqueuse.
- Modéliser un équilibre chimique hétérogène avec constante d'équilibre.
- Exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

Enoncé

On considère deux réactions chimiques susceptibles d'avoir lieu simultanément lors de la calcination du calcaire :

- Réaction 1 (constante K_1): CaCO₃(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO₂(g)
- Réaction 2 (constante K_2): $C(s) + CO_2(g) \Longrightarrow 2CO(g)$

À la température $T=1100\,\mathrm{K}$, la constante d'équilibre de la réaction 1 vaut $K_1=0,358$. Lorsque les trois solides (CaCO₃, CaO et C) sont présents, la pression totale mesurée à l'équilibre est $P=2.25\,\mathrm{bar}$.

- 1. Exprimer la constante K_1 en fonction des activités des constituants du système à l'équilibre. En déduire la pression partielle de CO_2 à l'équilibre.
- 2. En déduire la pression partielle de CO à l'équilibre.
- 3. Exprimer la constante K_2 en fonction des activités des constituants du système à l'équilibre.
- 4. Calculer la valeur de K_2 à 1100 K.

Corrigé

1. L'expression de la constante K_1 est :

$$K_1 = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

Les activités des solides purs sont égales à 1. On a donc :

$$K_1 = a_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^{\circ}} \quad \Rightarrow \quad P_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot P^{\circ} = 0.358 \cdot 1.00 = 0.358 \,\text{bar}$$

2. Puisque la pression totale à l'équilibre est $P=2.25\,\mathrm{bar}$ et que seuls CO_2 et CO sont gazeux, on obtient :

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{totale}} - P_{\text{CO}_2} = 2,25 - 0,358 = 1.892 \,\text{bar}$$

3. La constante K_2 s'écrit :

$$K_2 = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}} \quad \text{or } a_{\text{C}} = 1 \quad \Rightarrow \quad K_2 = \frac{(P_{\text{CO}}/P^{\circ})^2}{P_{\text{CO}_2}/P^{\circ}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P^{\circ}}$$

4. Substitution numérique :

$$K_2 = \frac{(1,892)^2}{0,358 \cdot 1,00} \approx \frac{3,577}{0,358} \approx 9,99$$

Donc $K_2 \approx 10.0 \text{ à } 1100 \text{ K}.$

Point Méthode

Exploiter une constante d'équilibre pour une solubilité

Lorsque l'on connaît la constante d'équilibre *K* d'une dissolution :

- 1. Établir un tableau d'avancement en *concentrations molaires* (*x* : solubilité partielle du solide).
- 2. Exprimer *K* en fonction de *x* (avec les bons exposants).
- 3. Isoler $x: K = A \cdot x^n \Rightarrow x = \left(\frac{K}{A}\right)^{1/n}$.
- 4. Multiplier par le coefficient du cation pour obtenir la solubilité effective.

? Foire aux erreurs

- Oublier d'utiliser les coefficients stœchiométriques dans les tableaux d'avancement et dans les constantes d'équilibre (en exposant).
- Oublier que les solides purs et les solvants ne figurent pas dans l'expression de *K* : leur activité vaut 1.
- Ne pas exprimer la solubilité réelle à partir de l'espèce demandée : ici, $[Ca^{2+}] = 5x$.
- Négliger les unités dans le résultat final ($mol \cdot L^{-1}$).

3 Rendement d'une estérification

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Utiliser les relations entre masse, volume, densité et quantité de matière.
- Construire et exploiter un tableau d'avancement pour décrire une transformation chimique.
- Calculer un quotient de réaction à une date donnée et l'interpréter par rapport à la constante d'équilibre.
- Déterminer le rendement réel et le rendement maximal à l'équilibre d'une transformation non totale.
- Justifier expérimentalement une stratégie d'optimisation du rendement.

Enoncé

L'éthanoate de benzyle est un ester qu'on trouve à l'état naturel dans beaucoup de fleurs, comme le jasmin. Son utilisation en quantité importante dans de nombreux domaines (comme la parfumerie) nécessite de recourir à sa synthèse industrielle. L'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de benzyle est la suivante :

OH
$$H_2SO_4$$
 (cat.) reflux 30 min.

Cette transformation se déroule en phase liquide (les liquides étant supposés tous miscibles). La constante d'équilibre correspondante vaut K=4, et varie peu avec la température. On admet que l'activité de chaque liquide est égale à sa fraction molaire dans le mélange.

Données:

- Masses molaires : $M(H) = 1.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Densités : $d(C_7H_8O) = 1,04$; $d(C_2H_4O_2) = 1,05$; $d(C_9H_{10}O_2) = 1,10$.

Protocole de synthèse :

- Dans une ballon de 100 mL, introduire un volume $V_1 = 13,5$ mL d'alcool benzylique C_7H_8O ainsi qu'un volume $V_2 = 7,5$ mL d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique H₂SO₄ et de la pierre ponce. Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes.

- L'avancement de la réaction est suivi de la façon suivante : à intervalles réguliers, on prélève quelques mL du mélange réactionnel, que l'on plonge dans un bain eau-glace, et on dose l'acide restant par une solution aqueuse de soude.
- 1. Calculer les quantités de matière initiales des deux réactifs. Conclusion?
- 2. À la date t = 30 min, il reste 0,07 mol d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel. Calculer le quotient de réaction à la date t = 30 min. Le système est-il à l'équilibre?
- 3. Quel est alors le rendement de cet synthèse?
- 4. Calculer le rendement maximal que l'on pourrait espérer pour cette synthèse.
- 5. Pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification, on peut envisager :
 - de travailler en large excès d'un réactif;
 - d'éliminer l'un des produits au cours de sa formation.

À l'aide de l'expression du quotient de réaction, expliquer en quoi ces choix expérimentaux permettent de déplacer l'équilibre d'estérification.

Corrigé

- 1. Calcul des quantités de matière initiales.
 - Alcool benzylique C₇H₈O : $V_1 = 13,5$ mL, d = 1,04, donc $m_1 = \rho V = 1,04 \times 13,5 = 14$ g. Masse molaire M = 108 g/mol, donc :

$$n_1 = \frac{14}{108} \approx 0.13 \, \text{mol}$$

— Acide éthanoïque CH₃COOH, soit C₂H₄O₂ : $V_2 = 7.5$ mL, d = 1.05, donc $m_2 = 1.05 \times 7.5 = 7.88$ g. Masse molaire M = 60 g/mol, donc :

$$n_2 = \frac{7,88}{60} \approx 0,13 \,\mathrm{mol}$$

Conclusion: L'acide et l'alcool sont en quantités stœchiométriques.

2. Calcul du quotient de réaction à t = 30 min.

On utilise le tableau d'avancement :

mol.	R-COOH	+ R'-OH	$\overline{}$	R-COO-R	$+H_2O$
État initial	0,13	0,13		0	0
État final	$0,13-\xi$	$0,13-\xi$		ξ	ξ

Alors:

$$\xi = n_{\text{CH}_3\text{COOH,init}} - n_{\text{CH}_3\text{COOH,}t} = 0.13 - 0.07 = 0.06 \,\text{mol}$$

Les fractions molaires valent :

$$\begin{cases} x_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0.07}{0.07 + 0.07 + 2 \times 0.06} = \frac{0.07}{0.260} \approx 0.268 \\ x_{\text{C}_7\text{H}_8\text{O}} = \frac{0.070}{0.260} \approx 0.268 \\ x_{\text{ester}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.059}{0.260} \approx 0.23 \end{cases}$$

$$Q_r = \frac{x_{\text{ester}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot x_{\text{C}_7\text{H}_8\text{O}}} = \frac{(0.23)^2}{(0.268)^2} \approx 0.73$$

Conclusion : $Q_r < K \Rightarrow$ le système n'est pas encore à l'équilibre.

3. Le rendement réel à ce moment est le rapport de l'avancement actuel (0.06) par rapport à l'avancement maximal (0.13)

$$\eta = \frac{0.06}{0.13} \approx 46\%$$

4. Rendement maximal à l'équilibre.

On résout:

$$K = \frac{\xi_{eq}^2}{(0.13 - \xi_{eq})^2} = 4$$

Il suffit de prendre la racine des deux membres de l'équation en on a

$$\xi_{eq} = \frac{n_0 \cdot \sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0.086 \,\text{mol} \Rightarrow < \eta_{\text{max}} = \frac{0.086}{0.13} \approx 66.7 \,\%$$

5. Optimisation du rendement.

On veut diminuer Q_r pour favoriser le sens direct. On peut :

- Augmenter la quantité d'un des réactifs, ce qui diminue Q_r
- Éliminer l'eau au fur et à mesure, ce qui diminue aussi Q_r

Dans les deux cas, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction : l'estérification est favorisée, le rendement de la synthèse sera plus élevé.

PCSI - Chimie

Point Méthode

Analyser une synthèse limitée par l'équilibre chimique

- 1. Calculer les quantités de matière initiales à l'aide des données de masse, volume, densité ou concentration.
- 2. **Déterminer le réactif limitant**, en comparant les quantités mises en jeu à la stœchiométrie de l'équation-bilan.
- 3. **Établir un tableau d'avancement** pour exprimer l'état final en fonction de l'avancement ξ .
- 4. **Exploiter les données expérimentales** (quantité restante d'un réactif) pour retrouver ξ_{exp} .
- 5. **Calculer le quotient de réaction** Q_r à l'instant donné et le comparer à la constante d'équilibre K.
- 6. **Déduire le rendement réel** : $\eta = \frac{\xi_{\text{exp}}}{\xi_{\text{max}}}$ où ξ_{max} est l'avancement théorique maximal

? Foire aux erreurs

- **Confondre réactif limitant et plus petit n.** : Il faut comparer les quantités à la stœchiométrie, pas seulement à la valeur numérique.
- Calculer le quotient de réaction avec des quantités de matière. Utiliser les activités.
- Mal interpréter la comparaison Q_r vs K. Retenir que :

$$\begin{cases} Q_r < K & \Rightarrow \text{ réaction évolue vers la droite (produits)} \\ Q_r > K & \Rightarrow \text{ réaction évolue vers la gauche (réactifs)} \\ Q_r = K & \Rightarrow \text{ système à l'équilibre} \end{cases}$$

- Mal exprimer le rendement réel : le rendement s'évalue par $\eta = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$, et non par rapport au nombre de moles de produit final.
- **Erreurs d'unité** : très fréquentes dans ce genre d'exercice. Il faut bien vérifier les conversions.

4 Equilibre acido-basique

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Utiliser un tableau d'avancement volumique en concentration molaire.
- Établir une expression du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre à partir des activités.
- Déterminer le sens d'évolution d'une transformation chimique à partir du quotient initial.
- Résoudre une équation d'équilibre chimique pour déterminer l'état final du système.
- Interpréter la valeur de la constante d'équilibre pour qualifier le caractère plus ou moins total d'une réaction acido-basique.
- Analyser l'évolution d'un système chimique lorsque des constituants sont introduits en excès ou à l'équilibre.

Enoncé

On considère la réaction en phase aqueuse de l'acide borique avec l'ammoniac :

$$HBO_2(aq) + NH_3(aq) \Longrightarrow BO_2^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut à $298\,\mathrm{K}$: K=1,3 Les concentrations initiales dans la solution sont :

$$[HBO_2]_0 = [NH_3]_0 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}; \quad [BO_2^-]_0 = [NH_4^+]_0 = 0$$

- 1. Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
- 2. En déduire le sens d'évolution de la réaction.
- 3. Réaliser un tableau d'avancement faisant apparaître les concentrations des constituants du système à l'instant initial et à un instant quelconque de la réaction en fonction de l'avancement *x*.
- 4. Exprimer la constante K° en fonction des activités des constituants à l'équilibre.
- 5. En déduire l'équation que vérifie l'avancement à l'équilibre x_{eq} .
- 6. Résoudre cette équation et donner les concentrations à l'équilibre.
- 7. Comment qualifier la réaction entre l'acide borique et l'ammoniac?
- 8. Déterminer l'état final du système si l'on introduit initialement :

$$[HBO_2]_0 = [NH_3]_0 = [BO_2^-]_0 = [NH_4^+]_0 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Corrigé

1. Quotient réactionnel initial:

Toutes les espèces sont en solution aqueuse diluée, on peut donc approximer les activités par :

$$a_i \approx \frac{[X_i]}{C^{\circ}}$$
 avec $C^{\circ} = 1.0 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

À l'instant initial:

$$Q_{r,i} = \frac{[BO_2^-]_i \cdot [NH_4^+]_i}{[HBO_2]_i \cdot [NH_3]_i} = \frac{0 \cdot 0}{0,10 \cdot 0,10} = 0$$

2. Sens d'évolution:

Puisque $Q_{r,i} < K^{\circ}$, le système évolue dans le sens direct (vers la droite).

3. Tableau d'avancement volumique (en $mol \cdot L^{-1}$):

4. Expression de la constante d'équilibre :

$$K^{\circ} = \frac{a_{\text{BO}_2} \cdot a_{\text{NH}_4}}{a_{\text{HBO}_2} \cdot a_{\text{NH}_3}} \approx \frac{\left(\frac{x}{C^{\circ}}\right)^2}{\left(\frac{C_0 - x}{C^{\circ}}\right)^2} = \left(\frac{x}{C_0 - x}\right)^2$$

5. Équation vérifiée par *x* à l'équilibre :

$$K^{\circ} = \left(\frac{x}{C_0 - x}\right)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{x}{C_0 - x} = \sqrt{K^{\circ}} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{C_0 \sqrt{K^{\circ}}}{1 + \sqrt{K^{\circ}}}$$

6. Application numérique :

Avec $C_0 = 0.10 \,\text{mol} \cdot L^{-1} \,\text{et} \, K^{\circ} = 1.3$:

$$x = \frac{0.10 \cdot \sqrt{1.3}}{1 + \sqrt{1.3}} \approx 0.053 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HBO_2] = [NH_3] = 0.10 - x \approx 0.047 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

 $[BO_2^-] = [NH_4^+] = x \approx 0.053 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$

7. Nature de la réaction :

La réaction n'est ni totalement déplacée vers la droite ni vers la gauche : elle est modérément favorisée ($K^{\circ} \approx 1$). Il s'agit d'un véritable équilibre acido-basique.

- 8. Nouveau cas : tous les constituants initialement à $0.10\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$
 - À l'instant initial : $Q_{r,i} = \frac{(0,10)^2}{(0,10)^2} = 1$
 - Comme $Q_{r,i}=1 < K^{\circ}=1$,3, le système évolue encore dans le sens direct.

Tableau d'avancement :

Constante d'équilibre :

$$K^{\circ} = \frac{(C_0 + x)^2}{(C_0 - x)^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_0 + x}{C_0 - x} = \sqrt{K^{\circ}} \quad \Rightarrow \quad x = C_0 \cdot \frac{\sqrt{K^{\circ}} - 1}{\sqrt{K^{\circ}} + 1}$$

Application numérique :

$$x = 0.10 \cdot \frac{\sqrt{1.3} - 1}{\sqrt{1.3} + 1} \approx 0.007 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HBO_2] = [NH_3] \approx 0.093 \, \text{mol} \cdot L^{-1}, \quad [BO_2^-] = [NH_4^+] \approx 0.107 \, \text{mol} \cdot L^{-1}$$

Point Méthode

- 1. **Établir le tableau d'avancement volumique** : Exprimer les concentrations molaires de chaque espèce à l'état initial, puis à un avancement quelconque *x*, en tenant compte de la stœchiométrie.
- 2. **Exprimer le quotient réactionnel** : Dans une solution aqueuse diluée, on assimile les activités aux rapports concentration sur concentration standard, ce qui permet d'écrire le quotient réactionnel en fonction de *x*.
- 3. **Égaler au** K° **donné** : On pose $Q_r(x_{eq}) = K^{\circ}$ pour déterminer l'avancement à l'équilibre.
- 4. **Résoudre l'équation en** *x* : On obtient souvent une équation rationnelle simple, à résoudre analytiquement ou numériquement selon le cas.
- 5. Analyser les résultats :
 - Comparer x à C_0 pour juger du caractère total ou non de la réaction;
 - Interpréter la valeur de K° : si $K^{\circ} \gg 1$, la réaction est très déplacée vers les produits ; si $K^{\circ} \ll 1$, elle est peu favorisée.

? Foire aux erreurs

- Confondre concentrations et quantités de matière dans le tableau d'avancement.
- Oublier que les coefficients stœchiométriques influencent les puissances dans l'expression de K° .
- Mal poser le tableau d'avancement : erreurs de signes, mauvaise lecture des consommations/productions.
- Résoudre incorrectement l'équation d'équilibre : erreurs algébriques, oubli des racines positives seulement, approximation abusive.
- Oublier de vérifier le sens d'évolution à partir de $Q_{r,i}$ par rapport à K° lorsque ce n'est pas donné dans l'énoncé.
- Oublier les unités des concentrations à l'équilibre dans la réponse finale.

5 Décomposition de l'oxyde de cuivre

Niveau de difficulté : ★ ★ (autonomie + exploitation critique (rupture d'équilibre)) **Compétences visées :**

— dfs

Enoncé

On considère la réaction de décomposition de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux. La constante d'équilibre de cette réaction vaut à $1300 \, \text{K}$: $K = 2.0 \cdot 10^{-1}$

$$4 CuO(s) \Longrightarrow 2 Cu_2O(s) + O_2(g)$$

Dans un récipient de volume $V = 10 \,\mathrm{L}$ à la température $T = 1300 \,\mathrm{K}$, on introduit $1.0 \cdot 10^{-1} \,\mathrm{mol}$ de CuO (s), $1.0 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{mol}$ de Cu₂O (s) et $n \,\mathrm{mol}$ de O₂ (g) avec :

- (a) $n = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- (b) $n = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- 1. Dans chaque cas (a) et (b), déterminer le sens d'évolution de la réaction.
- 2. Dans le cas (a), l'équilibre chimique peut-il être atteint? Déterminer les quantités de matière de chacun des constituants du système dans l'état final.
- 3. Dans le cas (b), l'équilibre chimique peut-il être atteint? Déterminer les quantités de matière de chacun des constituants du système dans l'état final.

Corrigé

1. Sens d'évolution de la réaction dans les deux cas

L'équation de réaction est :

$$4 CuO(s) \Longrightarrow 2 Cu_2O(s) + O_2(g)$$

Tous les solides sont purs donc leur activité est prise égale à 1. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K^{\circ} = a_{\mathcal{O}_2} = \frac{P_{\mathcal{O}_2}}{P^{\circ}}$$

avec $P^{\circ} = 1.0 \times 10^5 \,\text{Pa}$ (pression standard).

— Cas (a) :
$$n(O_2) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$
, $V = 10 \text{ L}$, $T = 1300 \text{ K}$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 1300}{10 \cdot 10^{-3}} \approx 10\,808\,\text{Pa}$$

$$Q_r = \frac{P_{\rm O_2}}{P^\circ} = \frac{10808}{10^5} \approx 0.108 < K^\circ = 0.20 \Rightarrow \text{Évolution dans le sens direct (vers la droite)}$$

— Cas (b) :
$$n(O_2) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P_{\rm O_2} \approx 21\,616\,{\rm Pa} \Rightarrow Q_r \approx \frac{21616}{10^5} = 0.216 > K^{\circ} \Rightarrow \text{Évolution dans le sens indirect (vers la gauch$$

2. Cas (a): Calcul de l'état final si l'équilibre peut être atteint

Écriture du tableau d'avancement (en mol):

État initial

$$0,10$$
 $1,0e-3$
 $1,0e-2$

 État final
 $0,10-4\xi$
 $1,0\cdot10^{-3}+2\xi$
 $1,0\cdot10^{-2}+\xi$

À l'équilibre :

$$K^{\circ} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\circ}} = \frac{(n_{\text{O}_2,\text{eq}})RT/V}{P^{\circ}} = \frac{(1.0 \cdot 10^{-2} + \xi) \cdot RT}{V \cdot P^{\circ}}$$

On résout:

$$\xi = \frac{K^{\circ} \cdot V \cdot P^{\circ}}{RT} - 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\xi = \frac{0,20 \cdot 10 \cdot 10^{5}}{8,314 \cdot 1300} - 1,0 \cdot 10^{-2} \approx 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Or $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{CuO})}{4} = 2.5 \times 10^{-2} \, \text{mol} > \xi_{\text{eq}}$ Donc l'équilibre peut être atteint.

Bilan à l'équilibre :

$$\begin{cases} n(\text{CuO}) = 0.10 - 4 \cdot 8.5 \cdot 10^{-3} = 6.6 \times 10^{-2} \,\text{mol} \\ n(\text{Cu}_2\text{O}) = 1.0 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 8.5 \cdot 10^{-3} = 1.8 \times 10^{-2} \,\text{mol} \\ n(\text{O}_2) = 1.0 \cdot 10^{-2} + 8.5 \cdot 10^{-3} = 1.85 \times 10^{-2} \,\text{mol} \end{cases}$$

3. Cas (b): Calcul de l'état final si l'équilibre peut être atteint

Tableau d'avancement (mêmes notations) :

État initial

$$0,10$$
 $1,0e-3$
 $2,0e-2$

 État final
 $0,10+4\xi$
 $1,0\cdot10^{-3}-2\xi$
 $2,0\cdot10^{-2}-\xi$

À l'équilibre, pour que $P_{\mathcal{O}_2} = K^{\circ} P^{\circ}$, il faut :

$$\xi = 2.0 \cdot 10^{-2} - \frac{K^{\circ} \cdot V \cdot P^{\circ}}{RT} = 2.0 \cdot 10^{-2} - 1.85 \times 10^{-2} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Vérification : $\xi < \xi_{max}$? Ici, Cu₂O est limitant : $\xi_{max} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} < \xi$

Donc l'équilibre ne peut être atteint : la réaction s'arrête par **rupture d'équilibre** (disparition complète de Cu₂O).

État final (avec $\xi = \xi_{\text{max}} = 5.0 \times 10^{-4} \, \text{mol}$):

$$\begin{cases} n(\text{CuO}) = 0.10 + 4 \cdot 5, 0 \cdot 10^{-4} = 0.102 \,\text{mol} \\ n(\text{Cu}_2\text{O}) = 0 \\ n(\text{O}_2) = 2.0 \cdot 10^{-2} - 5, 0 \cdot 10^{-4} = 1.95 \times 10^{-2} \,\text{mol} \end{cases}$$

Point Méthode

Raisonner sur un équilibre hétérogène avec gaz et rupture d'équilibre

- 1. **Identifier le type d'équilibre** : Si des solides purs apparaissent dans l'équation chimique, leurs activités sont prises égales à 1. Seuls les gaz (ou solutés si en solution) interviennent dans l'expression du quotient réactionnel Q_r et de la constante K° .
- 2. Établir le tableau d'avancement : Exprimer les quantités de matière à l'équilibre à partir de l'avancement ξ , en tenant compte que seules les espèces gazeuses influencent Q_r .
- 3. **Exprimer la constante d'équilibre** : Si seul un gaz intervient, on a :

$$K^{\circ} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P^{\circ}}$$
 et $P_{\text{gaz}} = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V}$

Ce qui donne une équation directe en ξ .

4. **Vérifier que l'équilibre est atteignable** : Une solution ξ_{eq} de l'équation d'équilibre n'est acceptable que si elle respecte les contraintes physiques :

$$\xi \leq \xi_{\max}$$
 avec $\xi_{\max} = \min_{i} \left(\frac{n_{i,0}}{\nu_i} \right)$

Sinon, la transformation s'arrête avant l'équilibre : il y a **rupture d'équilibre**.

- 5. Conclure correctement :
 - Si $\xi_{eq} \leq \xi_{max}$, on atteint un véritable équilibre : on utilise ξ_{eq} pour calculer les quantités finales.
 - Si $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$, la réaction s'arrête par disparition complète d'un réactif ou d'un produit solide/gazeux : on prend $\xi = \xi_{\text{max}}$ et on constate qu'il n'y a pas d'équilibre (le quotient réactionnel final $Q_r \neq K^{\circ}$).

? Foire aux erreurs

- Inclure les solides dans l'expression du quotient réactionnel Q_r ou de K° , alors que leurs activités sont égales à 1 et ne doivent pas apparaître.
- **Oublier de comparer** $Q_{r,i}$ à K° pour déterminer correctement le sens d'évolution de la transformation.
- **Utiliser une loi des gaz parfaits mal adaptée** : inversions dans $P = \frac{nRT}{V}$, ou confusion entre T en °C et en K.
- **Mal poser le tableau d'avancement**, notamment dans le sens indirect, ou en inversant les signes des variations de quantité de matière.
- Ne pas vérifier si l'équilibre est atteignable : oublier de comparer ξ_{eq} à ξ_{max} , ce qui mène à des résultats irréalistes (quantités négatives).
- **Oublier d'interpréter une rupture d'équilibre** : croire que l'équilibre est toujours atteint alors qu'un des réactifs ou produits peut être complètement consommé.
- **Raisonnement circulaire avec** K° : réutiliser l'équation d'équilibre pour conclure à l'équilibre sans vérifier sa validité physique.
- Oublier les unités dans les pressions ou dans les résultats numériques.
- **Conclure hâtivement sur les quantités finales** sans justifier si un équilibre a été atteint ou non.