

TD χ 7 : Description d'un système chimique en réaction

Relier cours et exercices

Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Écrire un tableau d'avancement.
- ▶ Écrire le quotient réactionnel d'une réaction donnée.
- ▶ Appliquer la loi d'action de masses.
- ▶ Prédire le sens d'évolution d'une réaction en comparant Q et K° .

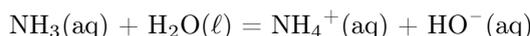
... à appliquer dans ...

- ▶ Exercices n° 4, 5, 8, 9, 10 et 11
- ▶ Tous les exercices !
- ▶ Tous les exercices !
- ▶ Exercices n° 6, 8, 9, 10 et 11

Tester sa connaissance du cours

Exercice n° 1 : Vrai ou faux ? 🕒 ★

1. L'activité d'un gaz parfait à la pression partielle de 2000 Pa est égale à 2000.
2. L'activité de l'eau dans une solution aqueuse diluée est égale à 1.
3. L'état final d'un système est toujours un état d'équilibre chimique.
4. Si tous les constituants de la réaction sont présents, l'état final d'un système est un état d'équilibre chimique.
5. Lorsqu'on augmente la température à pression constante pour une réaction en phase gaz, on modifie la valeur de K° .
6. Lorsqu'on augmente la pression à température constante pour une réaction en phase gaz, on modifie la valeur de K° .
7. Si le système initial contient uniquement les réactifs, le système évolue forcément dans le sens direct.
8. La constante de l'équilibre suivant est homogène à une concentration :

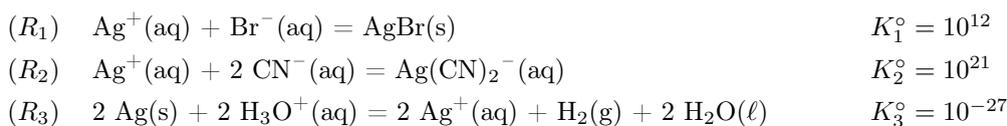


9. Pour un système initialement à l'équilibre, si on modifie la température le système est susceptible d'évoluer.
10. La constante d'équilibre d'une réaction ne dépend pas des conditions initiales.

Savoir appliquer son cours

Exercice n° 2 : Calcul de constantes d'équilibres à partir de données thermodynamiques 🕒 ★

On donne les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

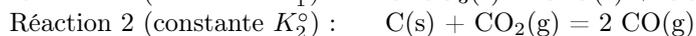
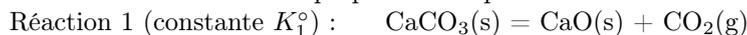


En déduire les constantes d'équilibre des réactions :

1. $\text{AgBr}(\text{s}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ $K_4^\circ = ?$
2. $2 \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = 2 \text{AgBr}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ $K_5^\circ = ?$

Exercice n° 3 : Réactions simultanées 🕒 ★

On considère deux réactions qui peuvent se produire simultanément.



On se place à la température $T = 1100 \text{ K}$. À cette température, la constante de la réaction 1 vaut $K_1^\circ = 0,358$. Lorsque les trois solides sont présents simultanément à 1100 K, on mesure une pression d'équilibre $P = 2,25 \text{ bar}$.

1. Exprimer la constante K_1° en fonction des activités des constituants du milieu à l'équilibre. En déduire la valeur de la pression partielle en CO_2 à l'équilibre.
2. Exprimer la pression totale à l'équilibre en fonction des pressions partielles des différents constituants gazeux. En déduire la valeur de la pression partielle en CO à l'équilibre.
3. Exprimer la constante K_2° en fonction des activités des constituants du milieu à l'équilibre.
4. En déduire la valeur de la constante K_2° à 1100 K.

Exercice n° 4 : Dissociation d'un gaz 4 ⌚ ★

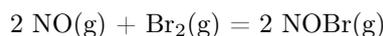
Un gaz, diatomique à la température ordinaire, subit à haute température une dissociation en atomes.

- On considère un échantillon de ce gaz de masse m . En établissant un bilan de quantité de matière lors de la dissociation, écrire l'équation d'état du mélange de gaz en fonction de la masse molaire M du gaz diatomique non dissocié et du taux d'avancement τ .
- Calculer la valeur numérique de τ pour le dibrome sachant qu'à 1600 °C, 1,00 g de dibrome occupe sous la pression normale un volume de 1,190 L.

On donne la masse molaire du brome : $M_{\text{Br}} = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice n° 5 : Oxydation en phase gaz ⌚ ★

On considère la réaction en phase gazeuse du dibrome avec le monoxyde d'azote.



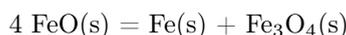
On introduit du monoxyde d'azote gazeux initialement à la température $T_1 = 300 \text{ K}$ dans un récipient de volume constant $V_0 = 2,000 \text{ L}$ initialement vide, jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne $P_1 = 6000 \text{ Pa}$. On ajoute ensuite dans le récipient une masse $m = 300 \text{ mg}$ de dibrome. Le mélange est porté à la température $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8220 \text{ Pa}$. Les gaz sont supposés parfaits.

- Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
- Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
- Déduire des questions précédentes l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ de la réaction à l'équilibre.
- Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .

Données : $M_{\text{Br}} = 79,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice n° 6 : Étude d'une transformation en fonction de la température ⌚ ★

Soit la réaction suivante :



pour laquelle on a :

$$\ln K^\circ = \frac{6,74}{T} - 7,94 \times 10^{-3}$$

avec T en K.

- Déterminer la valeur du quotient de réaction Q_r .
- Montrer que l'équilibre ne peut être observé qu'à une seule température $T_{\text{éq}}$ que l'on déterminera.
- Que se passe-t-il si $T > T_{\text{éq}}$?

S'entraîner**Exercice n° 7** : Couplage d'un dipeptide ⌚ ★

Dans une solution aqueuse de $\text{pH} = 7$, à 310 K, l'alanine réagit sur la glycine pour donner le dipeptide noté Ala-Gly, selon l'équilibre : $\text{Ala}(\text{aq}) + \text{Gly}(\text{aq}) = \text{Ala-Gly}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$. Dans ces conditions, la constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^{\circ'} = 1,23 \times 10^{-3}$.

Dans 1,0 L d'eau, on mélange 0,1 mole d'alanine, 0,1 mole de glycine et 2×10^{-3} mole de Ala-Gly.

- Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ?
- Déterminer l'état d'équilibre.

Exercice n° 8 : Décomposition de l'oxyde cuivrique ⌚ ★★

On considère la réaction de décomposition de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux. La constante de cette réaction vaut à 1300 K : $K^\circ = 2,0 \times 10^{-1}$.



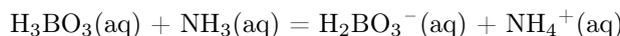
Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10 \text{ L}$ à la température $T = 1300 \text{ K}$, on introduit $n_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de $\text{CuO}(\text{s})$, $n_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et n mol de $\text{O}_2(\text{g})$, avec (a) $n = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et (b) $n = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

- Dans chaque cas (a) et (b), déterminer le sens d'évolution de la réaction.
- 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.
- 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.

4. $PV = \frac{m}{M}(1 + \tau)RT$. $\tau = 0,23$

Exercice n° 9 : Réaction en solution ☺ ★★★

On considère la réaction en phase aqueuse de l'acide borique avec l'ammoniac. On donne les pK_a des deux couples acide/base concernés : $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ ($pK_{a1} = 9,14$) et NH_4^+/NH_3 ($pK_{a2} = 9,25$) à 298 K.



Les concentrations introduites dans la solution sont :

$$[H_3BO_3]_0 = [NH_3]_0 = C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [H_2BO_3^-]_0 = [NH_4^+]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Que vaut la constante K° de la réaction ?
2. Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
3. En déduire le sens d'évolution de la réaction.
4. 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 volumique x de la réaction.
5. Exprimer la constante K° en fonction des activités des constituants du système à l'équilibre.
6. En déduire l'équation que vérifie l'avancement volumique à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.
7. Résoudre cette équation et donner les valeurs des concentrations des constituants du système à l'équilibre.
8. Comment peut-on qualifier la réaction de l'acide borique avec l'ammoniac ?

Exercice n° 10 : Étude de la dissociation du phosgène ☺ ★★★

On étudie la réaction en phase gazeuse de dissociation du phosgène $COCl_2$, réalisée à 400 °C, sous la pression $P = 2$ bar :



1. La densité du mélange vaut $d = 2,90$ à l'équilibre. Que vaut la constante de la réaction à 400 °C ?
- Pour la suite, on prendra, à 400 °C, $K_{673}^\circ = 6,5 \times 10^{-2}$.
2. À quelle pression aurait-il fallu se placer à 400 °C, pour obtenir un taux de dissociation (noté α) égal à 0,150 ?
 3. On porte $n_0 = 10$ mmol de phosgène et $n_0 = 10$ mmol de dichlore à 400 °C, sous la pression $P = 2$ bar.
 - (a) Comment évolue le système ?
 - (b) Quelles sont les quantités de matière des différents constituants à l'état final ?
 4. À quelle température, mesure-t-on $\alpha = 10^{-3}$ si $P = 2$ bar ? On donne pour cela la relation entre K° et T :

$$-RT \ln(K^\circ) = 108,2 \times 10^3 - 137 T$$

Conclure sur l'influence de la température sur la position de l'équilibre à pression constante.

5. Quelles sont donc les meilleures conditions de température et de pression pour déplacer la réaction dans le sens direct ?

Exercice n° 11 : Hydrolyse de l'ATP ☺★★

L'adénosine triphosphate (ATP^{4-}) est essentielle dans le métabolisme humain, elle fournit, par hydrolyse, l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme.

On considère la réaction d'hydrolyse de l' ATP^{4-} en ADP^{3-} :



de constante d'équilibre $K^\circ = 2,21 \times 10^{-2}$, à $T = 298$ K. On étudie cette réaction en milieu tamponné à $pH = 7,0$ (la concentration en ions H^+ est constante au cours de l'expérience, est égale à $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Les concentrations molaires initiales C_i des réactifs sont données dans le tableau ci-après.

	ADP^{3-}	ATP^{4-}	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
C_i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$0,60 \times 10^{-3}$	$0,95 \times 10^{-3}$

1. En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on prévoir ?
2. Calculer les concentrations à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction donnée. Que peut-on en conclure ?
3. Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K° ? Commenter brièvement.

Corrections



Correction de l'exercice n° 1 « Vrai ou faux ? » :

1. Faux. L'activité d'un gaz parfait à la pression partielle de 2000 Pa est égale à 0,02.
2. Vrai.
3. Faux. L'état final n'est un état d'équilibre chimique que si tous les constituants de la réaction sont présents et s'il n'y a pas de blocage cinétique.
4. Vrai (il faut tout de même vérifier qu'il n'y a pas de blocage cinétique).
5. Vrai.
6. Faux. La constante de réaction K° ne dépend que de la température.
7. Vrai.
8. Faux. Une constante d'équilibre est une grandeur sans dimension (même si, parfois, pour des raisons pratiques, on omet de noter la concentration de référence C° dans l'expression de K°).
9. Vrai. Modifier la température a pour conséquence de modifier la valeur de K° .
10. Vrai.



Correction de l'exercice n° 3 « Réactions simultanées » :

1. En appliquant la loi d'action de masses, on déduit que :

$$K_1^\circ = Q_{1,\text{éq}} = \frac{a(\text{CaO})_{\text{éq}} \times a(\text{CO}_2)_{\text{éq}}}{a(\text{CaCO}_3)_{\text{éq}}} = \frac{p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}}{P^\circ} \Leftrightarrow p(\text{CO}_2)_{\text{éq}} = K_1^\circ \times P^\circ = 0,358 \text{ bar}$$

2. D'après la loi de Dalton : $P_{\text{éq}} = p(\text{CO}_2)_{\text{éq}} + p(\text{CO})_{\text{éq}} \Leftrightarrow p(\text{CO})_{\text{éq}} = P_{\text{éq}} - p(\text{CO}_2)_{\text{éq}} = 1,89 \text{ bar}$.
3. De même pour le second équilibre :

$$K_2^\circ = Q_{2,\text{éq}} = \frac{a(\text{CO})_{\text{éq}}^2}{a(\text{C})_{\text{éq}} \times a(\text{CO}_2)_{\text{éq}}} = \frac{\left(\frac{p(\text{CO})_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)} = \frac{p(\text{CO})_{\text{éq}}^2}{p(\text{CO}_2)_{\text{éq}} \times P^\circ}$$

4. Les deux équilibres sont simultanés : la quantité de CO_2 présent dans le milieu doit permettre d'établir à la fois l'équilibre 1 et l'équilibre 2. C'est-à-dire que la valeur de $p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ déterminée à la question 1 d'après l'équilibre 1 est la même que la valeur de $p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ utilisée dans l'expression de K_2° .
On obtient : $K_2^\circ = 9,98$.



Correction de l'exercice n° 4 « Dissociation d'un gaz » :

Conseils méthodologiques

Lorsqu'une réaction se déroule en phase gaz, il est souvent pertinent de faire apparaître une colonne supplémentaire dans le tableau d'avancement pour y faire apparaître la quantité totale de matière gazeuse. La détermination des fractions molaires est alors très facile !

(mol)	A_2 (g)	\longrightarrow	2 A (g)	$n_{\text{tot gaz}}$
$t = 0$	n_0		0	n_0
t	$n_0 - \xi$ $= n_0(1 - \tau)$		2ξ $= 2n_0\tau$	$n_0 + \xi$ $= n_0(1 + \tau)$

On note τ le taux d'avancement ou taux de dissociation de la réaction, soit $\tau = \frac{\xi}{n_0} \Leftrightarrow \xi = n_0\tau$. On peut alors écrire les quantités de matière en fonction de taux. Par exemple pour A_2 : $n_0 - \xi = n_0 - n_0\tau = n_0(1 - \tau)$. Ensuite, en appliquant l'équation d'état au mélange supposé parfait, on peut déterminer le taux d'avancement :

$$PV = n_{\text{tot}}RT = n_0(1 + \tau)RT = \frac{m}{M}(1 + \tau)RT \Leftrightarrow \tau = \frac{PVM}{mRT} - 1$$

$$\underline{\text{AN}} : \tau = \frac{10^5 \times 1,195 \times 10^{-3} \times 80 \times 10^{-3} \times 2}{10^{-3} \times 8,314 \times (1600 + 273)} - 1 = 0,23$$

**Correction de l'exercice n° 5 « Oxydation en phase gaz » :**

1. Pour calculer la quantité de matière de NO, on utilise l'équation d'état des gaz parfaits (EEGP) :

$$n(\text{NO})_0 = \frac{P_1 V_0}{RT_1} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 4,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour calculer la quantité de matière de Br₂, on utilise la masse et la masse molaire de Br₂ :

$$n(\text{Br}_2)_0 = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)} = \frac{m(\text{Br}_2)}{2 \times M(\text{Br})} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,88 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2. Pour calculer la quantité de matière totale à l'équilibre, on applique l'EEGP : $n_{\text{tot},\text{éq}} = \frac{P_2 V_0}{RT_2} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 5,94 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
3. Tableau d'avancement :

(mol)	2 NO (g)	+	Br ₂ (g)	=	2 NOBr (g)	n_{tot}
$t = 0$	$n(\text{NO})_0$		$n(\text{Br}_2)_0$		0	$n(\text{NO})_0 + n(\text{Br}_2)_0$
t	$n(\text{NO})_0 - 2\xi$		$n(\text{Br}_2)_0 - \xi$		2ξ	$n(\text{NO})_0 + n(\text{Br}_2)_0 - \xi$

À l'équilibre : $n_{\text{tot},\text{éq}} = n(\text{NO})_0 + n(\text{Br}_2)_0 - \xi_{\text{éq}}$.

On en déduit : $\xi_{\text{éq}} = n(\text{NO})_0 + n(\text{Br}_2)_0 - n_{\text{tot},\text{éq}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

4. Pressions partielles des constituants à l'équilibre :

$$\begin{cases} p(\text{NO})_{\text{éq}} = \frac{n(\text{NO})_{\text{éq}} RT_2}{V_0} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 4,58 \times 10^3 \text{ Pa} \\ p(\text{Br}_2)_{\text{éq}} = \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{éq}} RT_2}{V_0} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,56 \times 10^3 \text{ Pa} \\ p(\text{NOBr})_{\text{éq}} = \frac{n(\text{NOBr})_{\text{éq}} RT_2}{V_0} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 2,08 \times 10^3 \text{ Pa} \end{cases}$$

5. Tous les constituants de la réaction sont présents à l'équilibre, on peut appliquer la loi d'action de masses :

$$K^\circ(T_2) = Q_{\text{éq}} = \frac{a(\text{NOBr})_{\text{éq}}^2}{a(\text{NO})_{\text{éq}}^2 \times a(\text{Br}_2)_{\text{éq}}} = \frac{\left(\frac{p(\text{NOBr})_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{NO})_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{p(\text{Br}_2)_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)} = \frac{p^2(\text{NOBr})_{\text{éq}} \times P^\circ}{p^2(\text{NO})_{\text{éq}} \times p(\text{Br}_2)_{\text{éq}}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 13,1$$

**Correction de l'exercice n° 6 « Étude d'une transformation en fonction de la température » :**

1. Par définition du quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{a(\text{Fe(s)}) \times a(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}))}{a(\text{FeO(s)})^4}$$

Les activités des solides étant toutes égales à 1, $Q_r = 1$.

2. Pour que l'équilibre soit observé, il faut nécessairement que $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$, or $Q_{r,\text{éq}} = 1$, donc il faut trouver la température $T_{\text{éq}}$ pour laquelle $K^\circ(T = T_{\text{éq}}) = 1$:

$$\ln(K^\circ(T_{\text{éq}})) = \ln(1) = 0 = \frac{6,74}{T_{\text{éq}}} - 7,94 \times 10^{-3} \Rightarrow T_{\text{éq}} = \frac{6,74}{7,94 \times 10^{-3}} = 849 \text{ K}$$

3. Si $T > T_{\text{éq}}$, alors $K^\circ \searrow$ et devient inférieure à Q_r , la réaction évolue alors spontanément dans le sens indirect jusqu'à consommation totale du réactif limitant (réaction hors équilibre).

**Correction de l'exercice n° 7 « Couplage d'un dipeptide » :**

1. Pour répondre à la question, il est nécessaire de calculer le quotient réactionnel initial pour le comparer ensuite à $K^{\circ'}$. Ainsi :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ala-Gly}]_0 \times C^\circ}{[\text{Ala}]_0 [\text{Gly}]_0} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 2 \times 10^{-1} > K^{\circ'}$$

L'évolution se fait spontanément dans le sens indirect.

2. Tableau d'avancement :

(mol · L ⁻¹)	Ala(aq) + Gly(aq) = Ala-Gly(aq) + H ₂ O(ℓ)
$t = 0$	$c_0 = 0,1$ $c_0 = 0,1$ $c_1 = 2 \times 10^{-3}$ excès
t	$c_0 - x$ $c_0 - x$ $c_1 + x$ excès

À l'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq}} = K^{\circ'} = \frac{[\text{Ala-Gly}]_{\text{éq}} \times C^{\circ}}{[\text{Ala}]_{\text{éq}}[\text{Gly}]_{\text{éq}}} = \frac{(c_1 + x)C^{\circ}}{(c_0 - x)^2}$$

Finalement, on obtient le polynôme du second degré suivant :

$$K^{\circ'}x^2 - (2c_0K^{\circ'} + C^{\circ})x + K^{\circ'}c_0^2 - c_1C^{\circ} = 0$$

Ce polynôme admet pour racines 813 ou -2×10^{-3} mol · L⁻¹. La solution à garder est évidemment la solution négative qui traduit le sens d'évolution spontanée du système.



Correction de l'exercice n° 8 « Décomposition de l'oxyde cuivrique » :

1. Le quotient réactionnel à l'instant initial est :

$$Q_0 = \frac{a(\text{Cu}_2\text{O})_0^2 \cdot a(\text{O}_2)_0}{a(\text{CuO})_0^4} = \frac{1^2 \cdot (P(\text{O}_2)_0/P^{\circ})}{1^4} = \frac{P(\text{O}_2)_0}{P^{\circ}} = \frac{n(\text{O}_2)_0RT}{P^{\circ}V}$$

Dans le cas (a), $Q_0 = 1,1 \times 10^{-1} < K^{\circ}$, la réaction évolue dans le sens direct.

Dans le cas (b), $Q_0 = 2,2 \times 10^{-1} > K^{\circ}$, la réaction évolue dans le sens indirect.

2. Cas (a), tableau d'avancement (la réaction évolue dans le sens direct) :

(mol)	4 CuO(s) = 2 Cu ₂ O(s) + O ₂ (g)
$t = 0$	n_0 n_1 n
t	$n_0 - 4\xi$ $n_1 + 2\xi$ $n + \xi$

On est dans le cas d'un équilibre hétérogène, selon les quantités de constituants introduits, il est possible de se retrouver dans une situation bloquée par défaut de réactif.

Le réactif limitant dans le sens direct est CuO(s), on en déduit : $\xi_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-2}$ mol. Si l'équilibre est établi, d'après la loi d'action de masses :

$$K^{\circ} = Q_{\text{éq}} = \frac{n(\text{O}_2)_{\text{éq}}RT}{P^{\circ}V} = \frac{(n + \xi_{\text{éq}})RT}{P^{\circ}V} \Leftrightarrow \xi_{\text{éq}} = \frac{K^{\circ} \times P^{\circ}V}{RT} - n = 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} < \xi_{\text{max}}$$

Il est donc possible d'atteindre l'équilibre sans être bloqué par défaut de réactif.

Ainsi, à l'équilibre tous les constituants sont présents :

$$n(\text{CuO})_{\text{éq}} = 6,6 \times 10^{-2} \text{ mol} ; n(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{ et } n(\text{O}_2)_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Cas (b), tableau d'avancement (la réaction évolue dans le sens indirect) :

(mol)	4 CuO(s) = 2 Cu ₂ O(s) + O ₂ (g)
$t = 0$	n_0 n_1 n
t	$n_0 + 4\xi$ $n_1 - 2\xi$ $n - \xi$

Procédons de la même manière : le réactif limitant dans le sens indirect est Cu₂O(s), donc $\xi_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-4}$ mol.

Si l'équilibre est établi : $K^{\circ} = Q_{\text{éq}} = \frac{n(\text{O}_2)_{\text{éq}}RT}{P^{\circ}V} = \frac{(n - \xi_{\text{éq}})RT}{P^{\circ}V} \Leftrightarrow \xi_{\text{éq}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} > \xi_{\text{max}}$.

Il n'est donc pas possible d'atteindre l'équilibre : le produit Cu₂O(s) est intégralement consommé avant que l'équilibre ne soit établi. On est dans une situation bloquée : la réaction n'évolue plus parce qu'un constituant n'est plus présent dans le milieu, et $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{max}}$.

Dans l'état final (qui n'est pas un état d'équilibre) :

$$n(\text{CuO})_{\text{final}} = 1,02 \times 10^{-1} \text{ mol} ; n(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{final}} = 0 \text{ mol} \text{ et } n(\text{O}_2)_{\text{final}} = 1,95 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



Correction de l'exercice n° 9 « Réaction en solution » :

1. On trouve que $K^{\circ} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{0,11} \simeq 1,3$.

2. Le quotient réactionnel à l'instant initial est :

$$Q_0 = \frac{a(\text{H}_2\text{BO}_3^-)_0 \times a(\text{NH}_4^+)_0}{a(\text{H}_3\text{BO}_3)_0 \times a(\text{NH}_3)_0} = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_0 \times [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{H}_3\text{BO}_3]_0 \times [\text{NH}_3]_0} = 0$$

- On a $Q_0 < K^\circ$, donc la réaction évolue dans le sens direct \longrightarrow .
- Tableau d'avancement :

(mol · L ⁻¹)	H ₃ BO ₃ (aq)	+	NH ₃ (aq)	=	H ₂ BO ₃ ⁻ (aq)	+	NH ₄ ⁺ (aq)
$t = 0$	C_0		C_0		0		0
t	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x

- D'après la loi d'action de masses :

$$K^\circ = Q_{\text{éq}} = \frac{a(\text{H}_2\text{BO}_3^-)_{\text{éq}} \times a(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}}}{a(\text{H}_3\text{BO}_3)_{\text{éq}} \times a(\text{NH}_3)_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{éq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(C_0 - x_{\text{éq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{x_{\text{éq}}}{C_0 - x_{\text{éq}}}$$

- Ce qui nous amène à l'équation : $\sqrt{K^\circ} \times (C_0 - x_{\text{éq}}) = x_{\text{éq}} \Leftrightarrow x_{\text{éq}} = \frac{C_0 \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}$.
- On obtient : $x_{\text{éq}} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = 4,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_2\text{BO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- La réaction de l'acide borique avec l'ammoniac n'est ni totale, ni quasi-nulle : elle est limitée.



Correction de l'exercice n° 10 « Étude de la dissociation du phosgène » :

On étudie la réaction en phase gazeuse de dissociation du phosgène COCl₂, réalisée à 400 °C, sous la pression $P = 2 \text{ bar}$. En notant $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$ le taux d'avancement, on en déduit le bilan de matière ci-dessous :

(mol)	COCl ₂ (g)	=	CO(g)	+	Cl ₂ (g)	$n_{\text{tot,g}}$
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
t	$n_0 - \xi$ $n_0(1 - \alpha)$		ξ $n_0\alpha$		ξ $n_0\alpha$	$n_0 + \xi$ $n_0(1 + \alpha)$

- La densité du mélange de gaz s'exprime en fonction de la masse molaire moyenne \bar{M} du mélange, celle-ci étant reliée aux fractions molaires x_i du constituant i dans le mélange, constituant de masse molaire M_i :

$$\begin{aligned} d &= \frac{\bar{M}}{M_{\text{air}}} = \frac{1}{M_{\text{air}}} \times (x_{\text{COCl}_2} M_{\text{COCl}_2} + x_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + x_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2}) \\ &= \frac{1}{M_{\text{air}}} \times \left[\frac{p\sigma(1 - \alpha)}{p\sigma(1 + \alpha)} M_{\text{COCl}_2} + \frac{p\sigma\alpha}{p\sigma(1 + \alpha)} M_{\text{CO}} + \frac{p\sigma\alpha}{p\sigma(1 + \alpha)} M_{\text{Cl}_2} \right] \\ &= \frac{1}{M_{\text{air}}(1 + \alpha)} \left[(1 - \alpha) M_{\text{COCl}_2} + \alpha \underbrace{(M_{\text{CO}} + M_{\text{Cl}_2})}_{M_{\text{COCl}_2}} \right] = \frac{M_{\text{COCl}_2}}{M_{\text{air}}(1 + \alpha)} (1 - \alpha + \alpha) \\ &= \frac{M_{\text{COCl}_2}}{M_{\text{air}}(1 + \alpha)} \Leftrightarrow \alpha = \frac{M_{\text{COCl}_2}}{M_{\text{air}} \times d} - 1 \stackrel{\text{AN}}{=} 1,77 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Appliquons ensuite la relation de Guldberg et Waage (LAM) :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{CO}_2, \text{éq}} \cdot a_{\text{Cl}_2, \text{éq}}}{a_{\text{COCl}_2, \text{éq}}} = \frac{p_{\text{CO}_2, \text{éq}} \cdot p_{\text{Cl}_2, \text{éq}}}{p_{\text{COCl}_2, \text{éq}} \cdot P^\circ} = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{éq}} \cdot n_{\text{Cl}_2, \text{éq}}}{n_{\text{COCl}_2, \text{éq}} \cdot n_{\text{tot}}} \times \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \times \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ}$$

AN : $K^\circ = 6,48 \times 10^{-2}$

- K° ne dépend que de la température, la valeur numérique précédente reste donc inchangée :

$$P_{\text{éq}} = P^\circ \times K^\circ \times \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} \stackrel{\text{AN}}{=} 2,82 \text{ bar}$$

Ainsi, le taux de dissociation diminue si la pression augmente (équilibre déplacé dans le sens indirect \longleftarrow , sens de formation de COCl₂).

- On porte $n_0 = 10 \text{ mmol}$ de phosgène et de dichlore à 400 °C, sous la pression $P = 2 \text{ bar}$. Donc $K^\circ = 6,5 \times 10^{-2}$.
 - Comparons le quotient réactionnel à l'instant initial Q_0 et K° . Il manque un produit (CO) donc $Q_0 = 0 < K^\circ$: le système se déplace dans le sens direct (\longrightarrow , consommation du phosgène).
 - Réécrivons un bilan de matière :

(mol)	$\text{COCl}_2(\text{g})$	=	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot,g}}$
$t = 0$	n_0		0		n_0	$2n_0$
t	$n_0 - \xi$ $= n_0(1 - \alpha)$		ξ $= n_0\alpha$		$n_0 + \xi$ $= n_0(1 + \alpha)$	$2n_0 + \xi$ $= n_0(2 + \alpha)$

À l'équilibre, $K^\circ = \frac{\alpha(1 + \alpha)}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)} \times \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} \Leftrightarrow \alpha^2(2 + K^\circ) + \alpha(2 + K^\circ) - 2K^\circ = 0$.

La résolution de l'équation du second degré donne deux valeurs réelles de α :

$$\Delta = (2 + K^\circ)^2 + 8K^\circ(2 + K^\circ) = 5,33 > 0 \Rightarrow \begin{cases} \alpha_1 = \frac{-2 - K^\circ - \sqrt{\Delta}}{2(2 + K^\circ)} = -1,06 < 0 \text{ impossible} \\ \alpha_2 = \frac{-2 - K^\circ + \sqrt{\Delta}}{2(2 + K^\circ)} = 5,93 \times 10^{-2} > 0 \end{cases}$$

À l'état final, $\alpha_{\text{éq}} = 5,93 \times 10^{-2}$.

$$\begin{cases} n_{\text{COCl}_2, \text{éq}} = 9,41 \text{ mmol} \\ n_{\text{CO}, \text{éq}} = 0,59 \text{ mmol} \\ n_{\text{Cl}_2, \text{éq}} = 10,59 \text{ mmol} \end{cases}$$

4. Cherchons d'abord la valeur de la constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \times \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} = 2 \times 10^{-6}$.

Il faut alors résoudre l'équation suivante :

$$T \times [137 - R \ln(K^\circ)] = 108,2 \times 10^3 \Leftrightarrow T = \frac{108,2 \times 10^3}{137 - R \ln(K^\circ)} \simeq 440 \text{ K}$$

Plus la température est élevée, plus l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

5. Ainsi, pour déplacer la réaction dans le sens direct, il est préférable de se placer à haute température et à basse pression.