

Corrigé Exercices du Chapitre

Equilibres chimiques



Test 1 - Calcul des quantités de matière

- 1) On utilise la loi des gaz parfaits (GP) ; on fait attention aux unités (celles du système international) :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \times 5,00 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 293} = 2,07 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \text{ et ensuite } m = n \times M = 6,64 \text{ g}$$

- 2) **Rappel** : la densité d'un liquide ou d'un solide est égale au rapport de la masse volumique du composé sur la masse volumique de l'eau pure (pour être précis, on utilise pour cette définition la valeur de la masse volumique de l'eau à 4°C car $\rho_{\text{eau},4^\circ\text{C}} = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$; à une autre température la masse volumique de l'eau aurait une valeur un tout petit peu différente). On a donc :

$$m_{\text{éthanol}} = \rho_{\text{éthanol}} \times V = d_{\text{éthanol}} \times \rho_{\text{eau},4^\circ\text{C}} \times V = 4,05 \text{ g}$$

$$\text{donc } n_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}} = \frac{4,05}{46,0} = 8,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- 3) La caféine est un soluté dans la solution aqueuse (= le café). A partir de la formule proposée, on obtient la formule brute $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ de la caféine et on peut calculer sa masse molaire = 194 g mol^{-1} . On obtient donc : $n = 6,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

- 4) On veut une solution qui contienne :

$$n_{\text{Mn}^{2+}} = CV_{\text{solution}} = 1,0 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(pour l'application numérique on convertit le volume en L)

D'après sa formule brute, chaque mole de composé $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contient une mole de Mn^{2+} donc il faut :

$$n_{\text{composé}} = n_{\text{Mn}^{2+}}$$

Donc il faut une masse de composé :

$$m_{\text{composé}} = n_{\text{composé}} \times M_{\text{composé}} = n_{\text{Mn}^{2+}} \times M_{\text{composé}} = CV_{\text{solution}} \times M_{\text{composé}}$$

$$m_{\text{composé}} = 1,0 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} \times 169 = 0,169 \text{ g}$$

Dernière étape : d'après l'étiquette, le solide n'est pas pur il ne contient que 99 % (en masse) de composé soit :

$$m_{\text{composé}} = 0,990 \times m_{\text{solide}}$$

La masse de solide à peser vaut donc : $m_{\text{solide}} = 0,171 \text{ g}$

Note : pour la masse molaire du solide, soit vous la calculez à l'aide des masses molaires données et de la formule brute de ce solide (attention ce solide contient de l'eau à prendre en compte) **ou bien par lecture directe sur l'étiquette** (MW = molecular weight en anglais = masse molaire/ g mol^{-1}).

- 5) En utilisant par exemple la loi des GP avec une masse molaire moyenne de l'air (attention aux unités) :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{V} = \frac{n_{\text{air}} M_{\text{air}}}{V} = \frac{PM_{\text{air}}}{RT} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \times 28,8 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 293} = 1,19 \text{ kg m}^{-3} = 1,19 \text{ g L}^{-1}$$

$$M_{\text{air}} = \frac{80}{100} M_{\text{N}_2} + \frac{20}{100} M_{\text{O}_2} = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$$

Test 2 – Unités, conversions

$$1 \text{ g mol}^{-1} = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} ; 1 \text{ g mL}^{-1} = 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 ; 1 \text{ mol L}^{-1} = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

Par exemple dans le dernier cas :

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \text{ or } 1 \text{ dm} = 10^{-1} \text{ m donc } 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \Rightarrow 1 \text{ L}^{-1} = 1 \text{ dm}^{-3} = 10^3 \text{ m}^{-3}$$

Test 3 - Densités

1) La masse de cet échantillon liquide (*j'ajoute les unités pour vérification ici*):

$$m = \rho V = d\rho_{eau} V = 0,921 \times 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 1,75 \text{ L} = 1,61 \text{ kg}$$

2) La masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 0,7808 M_{\text{N}_2} + 0,2095 M_{\text{O}_2} + 0,0097 M_{\text{Ar}} = 29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3) La masse volumique de l'air à pression et température « ambiantes » : on utilise la loi des gaz parfaits (attention unité de la pression et masse en kg) :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{V} = \frac{n_{\text{air}} M_{\text{air}}}{V} = \frac{P M_{\text{air}}}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 29 \times 10^{-3}}{8,31 \times 293} = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Test 4 – Changement d'état

1) Vaporisation et liquéfaction

2) Les molécules restent intactes mais s'éloignent. C'est l'image (a)

Test 5 – Volume molaire d'un gaz

Le volume molaire d'un gaz parfait est comme son nom l'indique défini par :

$$V_m = \frac{V}{n}$$

A l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times 298}{10^5} = 24,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Test 6 - Ecrire une équation de réaction

Une méthode : ajustez les nombres stœchiométriques en considérant les éléments les uns après les autres, de la gauche vers la droite, quitte à changer un nombre stœchiométrique déjà déterminé. Préférez commencer par les composés chimiques avec les formules brutes les plus complexes.

- a) $2 \text{ NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $4 \text{ NH}_3 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4$
- c) $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 = 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$
- d) $8 \text{ KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 8 \text{ KCl} + 12 \text{ CO}_2 + 11 \text{ H}_2\text{O}$

Test 7 - Tableau d'avancement

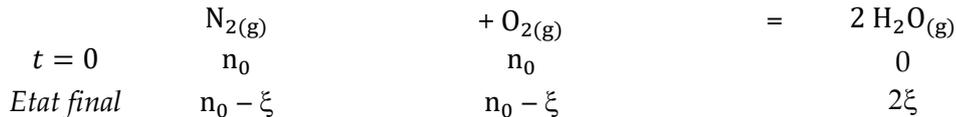
Complétez les tableaux d'avancement ci-dessous :

| | | | | | |
|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | $2 \text{ HgO}_{(s)}$ | = | $2 \text{ Hg}_{(l)}$ | + $\text{O}_{2(g)}$ | $n_{\text{tot gaz}}$ |
| $t = 0$ | 10 | | 0 | 0 | 0 |
| $t = 20 \text{ min}$ | 6 | | 4 | 2 | 2 |
| Instant t | $10 - 2\xi$ | | 2ξ | ξ | ξ |
| | $2 \text{ NO}_{(g)}$ | + $\text{O}_{2(g)}$ | = | $2 \text{ NO}_{2(g)}$ | $n_{\text{tot gaz}}$ |
| $t = 0$ | 6 | 3 | | 0 | 9 |
| $t = 1,0 \text{ h}$ | 4 | 2 | | 2 | 8 |
| Instant t | $6 - 2\xi$ | $3 - \xi$ | | 2ξ | $9 - \xi$ |

Test 8 – Quelques cas pratiques (partie 1)

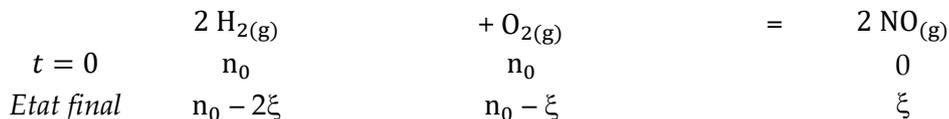
- 1) **a)** à l'équilibre une phase gaz ($O_{2(g)}$ et $SO_{2(g)}$) avec deux gaz mélangés et une phase solide ($S_{(s)}$); **b)** 1 seule phase gazeuse, mélange des trois gaz $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ et $NO_{(g)}$; **c)** 1 seule phase gazeuse, mélange des trois gaz $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$; **d)** 2 phases, le solide $CaCl_{2(s)}$ et une solution aqueuse (= de l'eau liquide) contenant des ions calcium $Ca_{(aq)}^{2+}$ et chlorure $Cl_{(aq)}^-$; **e)** 2 phases solides ($CaCO_{3(s)}$ et $CaO_{(s)}$) et une phase gazeuse, du dioxyde de carbone pur; **f)** une phase aqueuse (= de l'eau) avec des molécules de dioxygène dissoute dedans et une phase gazeuse (dioxygène).

2)



Elle ne peut pas être totale car une rupture d'équilibre est impossible (un gaz ne peut pas totalement disparaître).

3)



L'avancement maximal est égal à $0,5 \times n_0$. Le dihydrogène est en défaut.

- 4) On aurait initialement $2n_0$ moles de dihydrogène et n_0 moles de dioxygène. Donc : $(x_{H_2})_0 = \frac{2}{3} \approx 0,66$ et $(x_{O_2})_0 = \frac{1}{3} \approx 0,33$. **Note : il est recommandé de ne pas laisser de fraction dans une application numérique.**
- 5) Dans l'air il y a 20 % de dioxygène et 80 % de diazote. Donc si on introduit n_0 moles de dioxygène, on introduit simultanément $4n_0$ moles de diazote. Au départ, le mélange gazeux contiendra donc $7n_0$ moles de gaz et : $(x_{H_2})_0 = \frac{2}{7} \approx 0,29$, $(x_{O_2})_0 = \frac{1}{7} \approx 0,14$ et enfin $(x_{N_2})_0 = \frac{4}{7} \approx 0,57$.

Test 9 – Quelques cas pratiques (partie 2)

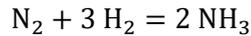
1) On a :

- a)** $S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$ $Q_r = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}$ **d)** $CaCl_{2(s)} = Ca_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$ $Q_r = \frac{[Ca^{2+}][Cl^-]^2}{C^{o3}}$
- b)** $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 NO_{(g)}$ $Q_r = \frac{P_{NO}^2}{P_{O_2} \times P_{N_2}}$ **e)** $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ $Q_r = \frac{P_{CO_2}}{P^o}$
- c)** $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 H_2O_{(g)}$ $Q_r = \frac{P_{H_2O}^2 \times P^o}{P_{O_2} \times P_{H_2}^2}$ **f)** $O_{2(g)} = O_{2(aq)}$ $Q_r = \frac{[O_2]P^o}{C^o P_{O_2}}$

- 2) L'équation à considérer est : $CaCl_{2(s)} = Ca_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$. Du précipité se forme si le système évolue en sens indirect (*vers la gauche*); pour cela il faut $(Q_r)_0 > K$. La condition à respecter est donc : $\frac{[Ca^{2+}]_0 [Cl^-]_0^2}{C^{o3}} > K$.
- 3) Comme il n'y a pas de dioxyde de carbone gazeux initialement, le quotient réactionnel initial est nul (*si on admet qu'on peut le définir...*). Le système va donc évoluer en sens direct. Cette réaction peut être totale si le carbonate de calcium disparaît totalement (il n'y en a pas assez au départ pour que le quotient réactionnel initialement nul atteigne la valeur K). La pression totale et la pression partielle en dioxyde de carbone sont égales car le dioxyde de carbone est le seul gaz présent dans l'enceinte.

Test 10 – Evolution spontanée d'un système

- 1) L'équation de cette réaction :



- 2) (On applique la méthode proposée dans le cours). On calcule $(Q_r)_0$ et on compare sa valeur à K. Déterminer comment la composition du système évolue.

$$Q_r = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

Pour l'application numérique on utilise par exemple que des valeurs en pascal mais on pourrait les mettre toutes en Bars car elles se simplifient (vérifiez ?)

$$(Q_r)_0 = \frac{(18 \times 10^3)^2 (10^5)^2}{(44 \times 10^3) \times (22 \times 10^3)^3} = 6,9 > K$$

Le système va donc **évoluer spontanément en sens inverse** (on forme du diazote et du dihydrogène).

Test 11 - Compréhension

- 1) Le premier système est **ouvert** : au fur et à mesure du titrage on va ajouter de la matière dans l'erlenmeyer.

Le deuxième système peut être **considéré comme fermé**. Certes en haut du réfrigérant le système est ouvert à l'air libre mais si on considère l'air comme « spectateur », les réactifs et produits dans le système vont y rester. En effet, les composés liquides du ballon peuvent se vaporiser à cause du chauffage mais le rôle du réfrigérant à eau est précisément de refroidir/liquéfier ces vapeurs pour que ces composés restent dans le système. Par gravité le liquide qui se reforme retourne dans le ballon.

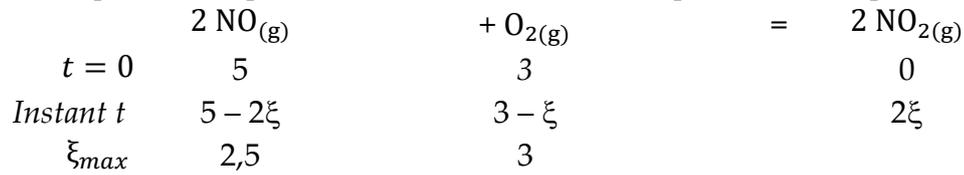
- 2) La masse totale est bien constante (aucun échange de matière avec le milieu extérieur) mais au cours de la transformation, les quantités de matière des constituants et la quantité de matière totale **peut** varier (tout dépend des nombres stœchiométriques). De même, la pression totale **peut** varier. Tout dépend si la quantité de matière gazeuse est constante ou pas (voir la loi des GP). *Par exemple :*

$$\begin{array}{rcccl} & C_{(s)} & + \text{CO}_{2(g)} & = & 2 \text{CO}_{(g)} \\ t = 0 & n_0 & n'_0 & & 0 \\ \text{Instant } t & n_0 - \xi & n'_0 - \xi & & 2\xi \end{array}$$

La quantité totale de matière est ici constante au cours de la transformation mais la quantité totale de gaz augmente... donc la pression va augmenter.

- 3) Tout dépend de la valeur du quotient réactionnel initial $(Q_r)_0$! S'il est supérieur à K, la réaction va se dérouler en sens inverse avec reformation des réactants.
- 4) Totalement faux ! La valeur de la constante K et la vitesse de la transformation n'ont aucun lien : la transformation peut être de presque instantanée à infiniment lente...
- 5) Faux, à l'état final il peut y avoir une rupture d'équilibre dans l'état final. *Il est important de distinguer état final et état d'équilibre (cas particulier d'état final).*
- 6) Faux, la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction ne dépend de la température (et de l'équation bien sûr...).
- 7) Vrai, il ne peut pas y avoir de rupture d'équilibre dans l'état final. Seuls les solides purs et les liquides purs peuvent être totalement absents dans un état final.
- 8) Faux *a priori* ! Il ne faut surtout pas mal interpréter le symbole = utilisé pour écrire les équations de réaction.

- 9) Faux, si on écrit un tableau d'avancement (comme dans la question a), on peut démontrer que la quantité de matière gazeuse totale est constante tout au long de la transformation.
- 10) Absolument pas ! Le critère pour une évolution en sens direct est : $(Q_r)_0 < K^\circ$.
- 11) Certainement pas, tout dépend des nombres stœchiométriques ! Par exemple :



On a mis moins de dioxygène mais le monoxyde d'azote est en défaut !

- 12) Au contraire, si la réaction est totale, ce que l'un des réactants (*nécessairement celui en défaut s'il existe*) a été consommé totalement et donc $\xi = \xi_{max}$, **le rendement est de 100 %**.
- 13) Faux, dans un système à l'équilibre, les réactions peuvent toujours avoir lieu, mais avec des vitesses telles que macroscopiquement, les quantités de matière ne varient plus.
- 14) C'est totalement faux ! Pour trouver la valeur de la constante de cette équation (*combinaison linéaire des autres*), on peut écrire la relation de GW pour les 3 :

$$\begin{aligned}
 \text{B}_{(g)} = \text{X}_{(g)} \quad K &= \frac{P_{\text{X}(\text{éq})}}{P_{\text{B}(\text{éq})}} = 25,2 \\
 \text{A}_{(g)} = 2 \text{X}_{(g)} + \text{C}_{(g)} \quad K' &= \frac{P_{\text{C}(\text{éq})} P_{\text{X}(\text{éq})}^2}{P_{\text{A}(\text{éq})}} = 1,55 \\
 \text{A}_{(g)} = 2 \text{B}_{(g)} + \text{C}_{(g)} \quad K'' &= \frac{P_{\text{C}(\text{éq})} P_{\text{B}(\text{éq})}^2}{P_{\text{A}(\text{éq})}}
 \end{aligned}$$

Supposons que l'on considère un système à l'équilibre, contenant les 4 espèces $\text{A}_{(g)}$, $\text{B}_{(g)}$, $\text{C}_{(g)}$ et $\text{X}_{(g)}$; les trois relations de GW précédentes sont donc valables et on remarque :

$$K'' = \frac{P_{\text{C}(\text{éq})} P_{\text{B}(\text{éq})}^2}{P_{\text{A}(\text{éq})}} = \frac{P_{\text{C}(\text{éq})} P_{\text{B}(\text{éq})}^2}{P_{\text{A}(\text{éq})}} \times \frac{P_{\text{X}(\text{éq})}^2}{P_{\text{X}(\text{éq})}^2} = \frac{K'}{K^2}$$

$$\text{Finalement : } K = \frac{1,55}{25,2^2} = 2,44 \cdot 10^{-3}.$$

Exercice 1

Etude de la planète Pluton

Note très importante : dans l'énoncé les courbes en anglais ont une ordonnée **fausse**. Il y a confusion entre la masse volumique (c'est la grandeur réellement donnée ici), dimensionnée, et la densité (sans dimension).

- 1) La densité de l'eau glace sur Pluton (environ ; pour avoir la valeur il faut extrapoler la courbe fournie car elle s'arrête à -160°C ; en gros on suppose que la courbe se prolonge sur le modèle de la partie visible ; on peut extrapoler la masse volumique à $940 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) est plus élevée qu'en Antarctique (-65°C masse volumique $927 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
- 2) On connaît la masse de Pluton, il faut déterminer son volume. On peut considérer que la planète est sphérique. Quel est le volume d'une sphère de rayon R (*à savoir ou à chercher*) ? $V = \frac{4}{3} \pi R^3$

Application numérique : $\rho_{\text{Pluton}} = 1870 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

- 3) On évalue la composition (% de glace d'eau et de roche) de Pluton à l'aide des masses volumiques de la glace ($\rho_{\text{glace}} = 940 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et des roches ($\rho_{\text{roche}} = 2500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en moyenne). On aurait : $\rho_{\text{Pluton}} = x \rho_{\text{glace}} + (1 - x) \rho_{\text{roches}}$ (avec x le % de glaces et

logiquement (1-x) le pourcentage de roches). On trouve : $x = 0,40$ soit 40% de glaces et 60% de roches.

Exercice 2

Oxydation de l'ammoniac

Equation de la réaction : $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 6 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NO}$

Note : pour la méthode, on ajuste les nombres stœchiométriques en étudiant les éléments un par un, de gauche à droite.

On ajuste N : $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.

On ajuste H : $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.

On réajuste N : $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$.

On ajuste O : $2 \text{NH}_3 + \frac{5}{2} \text{O}_2 = 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$.

Si on ne veut pas de demi-entier : $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 6 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NO}$.

On introduit dans une enceinte fermée 17 g d'ammoniac NH_3 et 32 g de dioxygène dont les masses molaires valent respectivement $17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Donc $(n_{\text{NH}_3})_0 = (n_{\text{O}_2})_0 = 1,0 \text{ mol}$. On a le tableau d'avancement suivant (pour l'état final, l'énoncé nous indique que la réaction est supposée totale) :

| | | | | |
|---------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| | $4 \text{NH}_3(\text{g})$ | $+ 5 \text{O}_2(\text{g})$ | $= 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $+ 4 \text{NO}(\text{g})$ |
| $t = 0$ | 1,0 | 1,0 | 0 | 0 |
| Instant t | $1,0 - 4\xi$ | $1,0 - 5\xi$ | 6ξ | 4ξ |
| ξ_{max} | 0,25 | 0,20 | | |
| Etat final | 0,20 | 0* | 1,20 | 0,80 |
| m_{finale} | 3,4 g | 0* | 21,6 g | 24 g |

* **Note importante** : en toute rigueur, la réaction ne peut pas être totale ici car un gaz ne peut pas totalement disparaître (seuls les solides ou les liquides peuvent éventuellement disparaître). Dans l'état final la quantité de dioxygène sera extrêmement faible en réalité.

Exercice 3

Oxydation du soufre solide

Calcul de la pression initiale dans le système : on utilise la loi des gaz parfaits en négligeant le volume occupé par la phase solide. **Attention aux unités !**

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot,gaz}} \frac{RT}{V} = 2,0 \times \frac{8,31 \times 300}{10 \times 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

On cherche à présent la composition du système dans l'état final :

On écrit un tableau d'avancement :

| | | | |
|-----------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | $\text{S}_{(\text{s})}$ | $+ \text{O}_2(\text{g})$ | $= \text{SO}_2(\text{g})$ |
| $t = 0$ | 5,0 mol | 2,0 mol | 0 |
| équilibre | $5,0 - \xi$ | $2,0 - \xi$ | ξ |

Le quotient réactionnel associé à cette équation s'écrit : $Q_r = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}}$

On vérifie : $(Q_r)_0 = 0 < K$: le système évolue donc en sens direct (création de $\text{SO}_2(\text{g})$).

On **suppose** qu'à l'état final l'équilibre est atteint (*compréhension : c'est bien une hypothèse car comme un solide est en jeu, il pourrait totalement disparaître auquel cas l'état final serait une rupture d'équilibre*) :

$$(Q_r)_{EF} = K$$

Soit :

$$(Q_r)_{EF} = \left(\frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} \right)_{EF} = \frac{\xi}{2,0-\xi} = K \Rightarrow \xi = \frac{2,0 \times K}{K+1} \approx 2,0 \text{ mol.}$$

Bien conclure : d'une part l'état final est bien un état d'équilibre (on a trouvé une solution !) et la réaction a été **presque** totale (avancement proche de l'avancement maximal, ce qui n'est pas une surprise vu la valeur de K ; le réactif limitant, le dioxygène, a été consommé « quantitativement » (=presque totalement).

Autre remarque importante : comme l'avancement vaut presque 2,0 mol cela signifie qu'il reste ε mol de dioxygène (attention $\varepsilon \neq 0$ car un gaz ne peut pas totalement disparaître !!). Combien vaut ε ? Il faut appliquer GW :

$$(Q_r)_{EF} = \left(\frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} \right)_{EF} = \frac{2,0}{\varepsilon} = K \Rightarrow \varepsilon = \frac{2,0}{K} = 4,5 \cdot 10^{-54} \text{ mol}$$

Exercice 4

Equilibre dit de « tautomérie »

L'éénol et la dione sont deux solutés (*en solution dans le tétrachlorométhane*). Le quotient réactionnel a donc pour expression :

$$Q_r = \frac{[\text{éénol}]}{[\text{dione}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{éénol}}}{V_{\text{solution}}} \right)}{\left(\frac{n_{\text{dione}}}{V_{\text{solution}}} \right)} = \frac{n_{\text{éénol}}}{n_{\text{dione}}}$$

Tableau d'avancement et évolution spontanée :

| | | | |
|------------------|---------------------------|---|--------------------------|
| | Dione _(soluté) | = | Enol _(soluté) |
| $t = 0$ | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | | 0 |
| <i>équilibre</i> | $2,0 \cdot 10^{-3} - \xi$ | | ξ |

Pour déterminer la composition du système dans l'état final à 298 K, on suppose que c'est un état d'équilibre et on applique Guldberg-Waage :

$$(Q_r)_{EF} = \frac{\xi}{2,0 \cdot 10^{-3} - \xi} = K \Rightarrow \xi = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \times K}{1 + K} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Exercice 5

Synthèse de l'iodure d'hydrogène

Dans une enceinte fermée de 5,00 L ($5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) maintenue à une température de 425°C (= 698K). L'état final est un équilibre (car un gaz ne peut pas totalement disparaître, in ne peut pas y avoir rupture d'équilibre). Le tableau d'avancement s'écrit :

| | | | | | |
|------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|---|--------------|
| | $H_{2(g)}$ | + | $I_{2(g)}$ | = | $2 HI_{(g)}$ |
| $t = 0$ | $8,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ | | $8,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ | | 0 |
| <i>équilibre</i> | $8,75 \cdot 10^{-2} - \xi$ | | $8,75 \cdot 10^{-2} - \xi$ | | 2ξ |

1) $P_0 = (n_{\text{tot,gaz}})_0 \times \frac{RT}{V} = 17,5 \cdot 10^{-2} \times \frac{8,31 \times 698}{5,00 \cdot 10^{-3}} = 2,03 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,03 \text{ Bar}$ (*attention aux unités*).

2) On peut vérifier que $(Q_r)_0 = 0 < K$. Le système évolue en sens direct. A l'équilibre, on a :

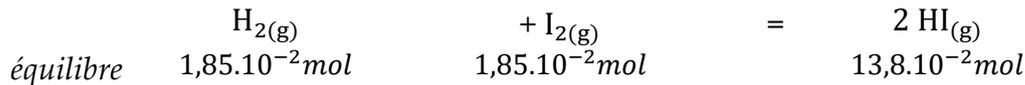
$$(Q_r)_{\text{éq}} = K$$

$$\frac{(P_{\text{HI}})_{\text{éq}}^2}{(P_{\text{H}_2})_{\text{éq}}(P_{\text{I}_2})_{\text{éq}}} = K \text{ or } P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$\text{Donc : } K = \frac{(n_{\text{HI}})_{\text{éq}}^2}{(n_{\text{H}_2})_{\text{éq}}(n_{\text{I}_2})_{\text{éq}}} = \frac{4\xi^2}{(8,75 \cdot 10^{-2} - \xi)^2}$$

Résolution : $\xi = 11,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ impossible car supérieur à ξ_{max}
 $\xi = 6,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Composition à l'équilibre :

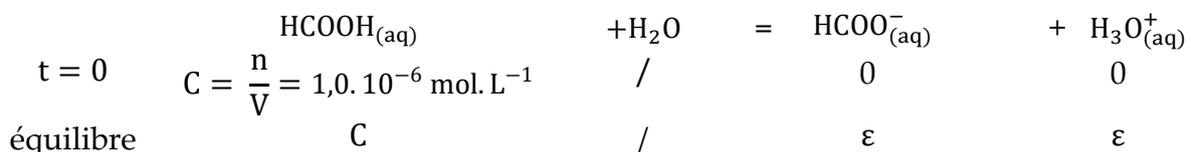


La pression à l'équilibre est égale à la pression initiale : **c'est démontrable sans calcul** ! La quantité de matière gazeuse totale est constante tout au long de la transformation (*calculez $n_{\text{tot,gaz}}$ à l'aide du tableau d'avancement*). Or le volume et la température du système sont aussi constants (*énoncé*) : d'après la loi des gaz parfaits (GP) **la pression totale est constante** au cours de la transformation !

Exercice 6

Acide formique dans l'eau

1) Le quotient réactionnel à $t = 0$ est nul donc le système évolue en sens direct mais la constante de la réaction K étant faible, l'avancement de la réaction est **peut-être** faible. On peut donc proposer le tableau d'avancement suivant, **qui intègre cette hypothèse d'avancement faible** (noté ε du coup...) :



(dans le tableau on indique ici des **concentrations** ; pour le solvant eau, on n'indique pas de **concentration bien sûr...**)

A noter : on peut aussi proposer un tableau d'avancement sans approximation (voir milieu de la réponse à la question 2...)

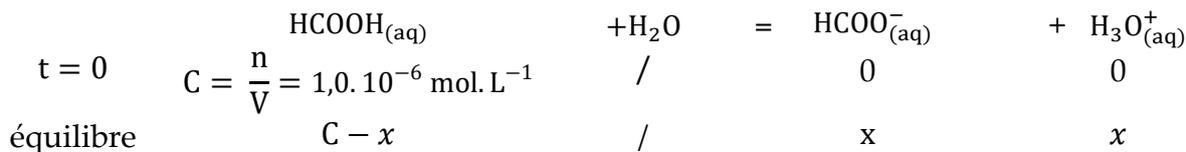
2) Pour déterminer la valeur de ε , écrit la relation de Guldberg-Waage (GW) :

$$(Q_r)_{\text{éq}} = K \text{ soit } \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} C^0} = K \text{ et avec le tableau :}$$

$$\frac{\varepsilon^2}{C} = K \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{KC} = \varepsilon = \sqrt{10^{-4,9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les deux solutions sont inacceptables or on est forcément à l'équilibre dans l'état final (aucun composé ne peut disparaître ici !). Quelle est notre erreur ?

Notre hypothèse d'avancement faible est sans doute fautive ! Il faut donc réécrire ce tableau d'avancement sans supposer que l'avancement est faible !



Pour déterminer la valeur de x , écrit la relation de Guldberg-Waage (GW) :

$$(Q_r)_{\text{éq}} = K \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} C^\circ} = K \quad \text{et à l'aide du tableau : } \frac{x^2}{C-x} = K.$$

La résolution conduit à : $x = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette fois le résultat est cohérent et en effet étonnement la réaction a été **quantitative** (= quasi-totale) !

3) On obtient les résultats suivants (*le taux d'avancement ou « rendement » est simplement le rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal*) :

| n_0 | C | x | $\alpha = \frac{x}{C}$ |
|---------------------------------|---|--|------------------------|
| $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ | $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0,99 |
| $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ | $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0,69 |
| $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0,12 |

4) Visiblement, **plus la solution est diluée** (= plus la quantité d'acide par rapport à la quantité d'eau diminue), **plus le taux d'avancement de la réaction acide-base est élevé**.

Note : On retrouve ici le résultat vu en fin de chapitre 1 : on plaçant l'eau en très large excès (= on ajoute de l'eau = on dilue), on « force » la consommation de l'acide formique (l'autre réactif) qui disparaît quasi-totalement.

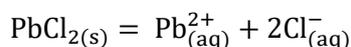
5) Si on chauffe la solution, d'après les résultats expérimentaux obtenus par l'équipe coréenne, le pK_a va augmenter ce qui signifie que **la constante $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$ diminue**. En conséquence, si la température augmente, l'avancement x de la réaction sera moins élevé, on va créer moins d'ions H_3O^+ et **le pH de la solution va donc augmenter**.

On rappelle que le pH d'une solution est défini par : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)$

Exercice 7

Calculs de solubilités et effet d'ion commun

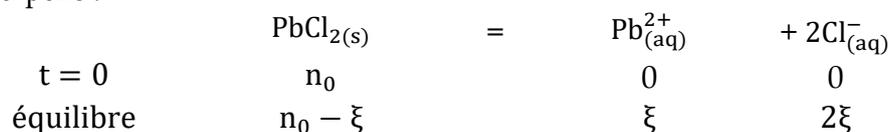
1) Equation de la réaction de dissolution du chlorure de plomb :



2) On détermine la composition du système dans l'état final (= équilibre car on sature la solution, donc il reste du solide non dissous).

*Note : attention on écrira un tableau d'avancement en quantités de matière car il y a un solide (le réactant) ! Une concentration de solide, **cela n'existe pas** (même s'il est au fond de la solution, le solide **n'est pas dispersé** dans la solution, il est dans une autre phase...)*

a) dans l'eau pure :



Note : on peut vérifier : $(Q_r)_0 = 0 < K$; la réaction se fait spontanément en sens direct.

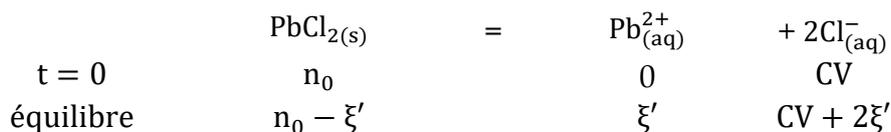
Si on note ξ l'avancement de la réaction (*quantité de solide dissoute*) alors la solubilité va s'écrire : $s = \frac{\xi}{V}$ (*conseil : relisez calmement le rappel en début d'énoncé et adaptez avec $y = \xi$*).

Pour déterminer l'expression et la valeur de l'avancement, on écrit la relation de GW :

$$\frac{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}]_{\text{éq}}^2}{C^{\circ 3}} = K \text{ soit } \frac{\left[\frac{\xi}{V}\right]_{\text{éq}} \left[\frac{2\xi}{V}\right]_{\text{éq}}^2}{C^{\circ 3}} = K$$

On trouve : $\xi = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et donc $s = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) dans une solution **limpide** (cela signifie que le chlorure de sodium est totalement dissous dans la solution et donc qu'elle renferme uniquement des ions Na^+ et Cl^-) de chlorure de sodium NaCl de concentration $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Note importante : l'équation de la réaction est la même que dans le cas a) (on dissout le solide jusqu'à saturer la solution... mais cette fois la solution contient déjà des ions chlorure à t = 0).

Note : on peut vérifier : $(Q_r)_0 = 0 < K$; la réaction se fait spontanément en sens direct.

La relation de GW conduit à l'égalité :

$$\frac{\left[\frac{\xi'}{V}\right]_{\text{éq}} \left[C + \frac{2\xi'}{V}\right]_{\text{éq}}^2}{C^{\circ 3}} = K$$

Pour trouver l'avancement ξ' :

- soit on résout l'équation du troisième degré à la calculatrice : on trouve $\xi' = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
- soit on suppose que l'avancement ξ' de la réaction sera relativement faible (cohérent si on regarde les valeurs de K et de ξ) ; dans ce cas : $\frac{2\xi'}{V} \ll C$ et la relation de GW se simplifie :

$$\frac{\left[\frac{\xi'}{V}\right]_{\text{éq}} [C]_{\text{éq}}^2}{C^{\circ 3}} = K$$

On trouve alors : $\xi' = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ (on vérifie $\frac{2\xi'}{V} \ll C$)

Dans cette solution limpide, la solubilité vaut donc : $s = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

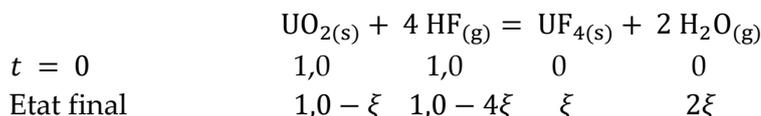
3) Effet d'ion commun : la solubilité d'un sel (= solide ionique) est plus faible dans une solution contenant déjà l'un de ses ions constitutifs que dans l'eau pure (*le solide que l'on souhaite dissoudre et la solution dans laquelle on souhaite le dissoudre ont un ion en commun*).

Exercice 8 Du minerai à l'uranium

Remarque général : à chaque fois, dès le début on vérifie : $(Q_r)_0 = 0 < K$; la réaction se fait spontanément en sens direct.

1) **Méthode** : On détermine les nombres stœchiométriques en ajustant chaque élément, les uns après les autres (on commence par U, puis O...). L'équation de la réaction est donnée ci-dessous.

2) Equation de la réaction et quantité de matière :



On applique la relation de GW :

$$(Q_r)_{\text{éq}} = K \quad \text{soit} \quad \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}}^2 P^{\circ 2}}{(P_{\text{HF}})_{\text{éq}}^4} = K$$

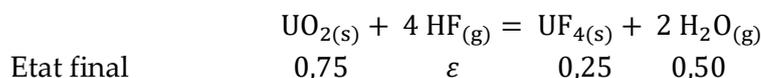
Pour exprimer les pressions partielles : $P_i = n_i \frac{RT}{V} = x_{i(g)} P_{\text{tot}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} P_{\text{tot}} = \frac{n_i}{1,0-2\xi} P_{\text{tot}}$

On a donc :

$$\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}}^2 n_{\text{tot,gaz}}^2 P^{\circ 2}}{(n_{\text{HF}})_{\text{éq}}^4 P_{\text{tot}}^2} = K \quad \text{soit} : \quad \frac{(2\xi)^2 (1-2\xi)^2 P^{\circ 2}}{(1-4\xi)^4 P_{\text{tot}}^2} = K$$

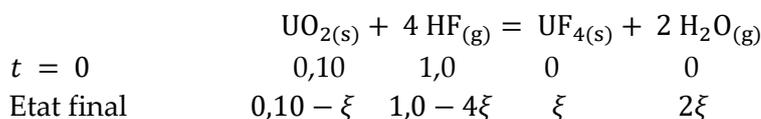
A ce stade :

- soit on résout l'équation du quatrième degré et on trouve $\xi = 0,24 \text{ mol}$.
- Soit, vu la valeur de K, on **suppose** la réaction quasi-totale (*note : on aurait pu faire cette hypothèse bien plus tôt, au moment d'écrire le tableau d'avancement*), ce qui revient à proposer $\xi \approx 0,25 \text{ mol}$:



Il reste ε moles de $\text{HF}_{(g)}$ (*note : on ne peut pas mettre une quantité de matière nulle car alors la réaction serait totale, GW ne serait pas valable et il y aurait disparition totale d'un gaz, ce qui est impossible*). La résolution de l'équation de GW permet de trouver : $\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ce qui est cohérent (hypothèse valable) !

3) Les quantités initiales sont différentes :



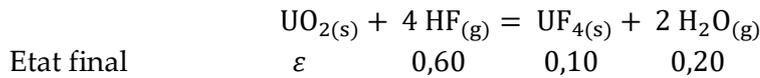
Si on **suppose** l'équilibre atteint en fin de transformation, on écrit la relation de GW :

$$\frac{(2\xi)^2 (1 - 2\xi)^2 P^{\circ 2}}{(1 - 4\xi)^4 P_{\text{tot}}^2} = K$$

A ce stade :

- soit on résout l'équation du quatrième degré et on ne trouve que des valeurs de ξ impossibles (négatives ou supérieures à 0,10 mol) : notre **hypothèse** est fautive, il n'y a donc pas d'équilibre dans l'état final mais rupture, avec disparition d'un réactant...forcément le solide $\text{UO}_{2(s)}$ et donc $\xi = 0,10 \text{ mol}$.

- Soit, vu la valeur de K , on **suppose** la réaction quasi-totale, ce qui revient à proposer $\xi \approx 0,10$ mol :



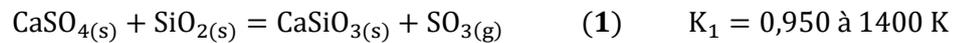
Mais alors si on calcule $(Q_r)_{\text{état final}}$ on trouve $(Q_r)_{\text{état final}} = 0,10 < K$!! C'est incohérent, le quotient réactionnel est encore inférieur à K à l'EF. Cela signifie qu'**à l'EF on n'est pas à l'équilibre**, la réaction a été totale.

Initialement le quotient réactionnel est nul. La réaction fait augmenter sa valeur mais comme il n'y a pas assez de dioxyde d'uranium solide, on s'arrête « en route », avant d'atteindre la valeur K : $\xi = 0,10$ mol.

Exercice 9 ***

Décomposition thermique du gypse

Le procédé de décomposition du gypse met en jeu **simultanément** les deux équilibres suivants, respectivement notés (1) et (2) :



Que faire ?

Si les deux équilibres sont réalisés simultanément ; normalement on doit pouvoir écrire **deux relations de Guldberg-Waage, une pour chaque équation**.

Parallèlement, on doit pouvoir établir un tableau d'avancement pour chaque réaction qui a lieu, en notant par exemple ξ_1 et ξ_2 **les avancements de chacune**.

Il y a une difficulté, **pour les espèces qui sont impliquées dans les deux réactions, il faut en tenir compte pour en déduire sa quantité à l'EF**. Besoin d'un exemple ? Lisez l'encadré bleu ci-après.

Et ensuite ?

On a deux inconnues et deux équations ! on doit pouvoir résoudre le système !

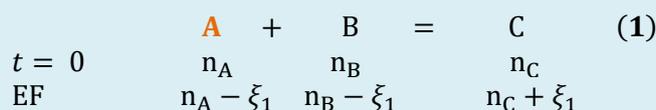
Une des techniques consiste parfois à exprimer une des inconnues en fonction de l'autre (grâce à une des deux équations) ; on injecte ce résultat dans l'autre équation qui devient alors une équation à 1 seule inconnue !

Comment dresser le tableau d'avancement ?

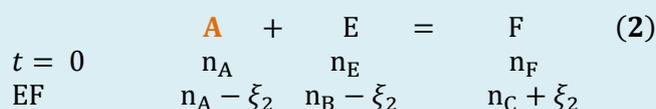
Par exemple, si dans un système il y a deux réactions d'équation :



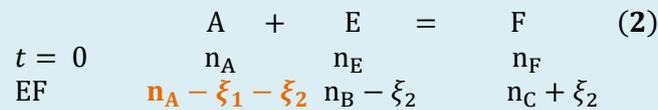
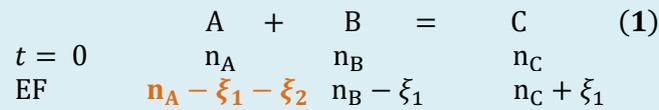
Si la réaction (1) était seule à avoir lieu on aurait :



Si la réaction (2) était seule à avoir lieu on aurait :



En réalité les deux réactions ont lieu simultanément et donc la quantité de l'espèce A varie à cause des deux. On a donc finalement :



On considère une enceinte de volume fixé $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vide, dans laquelle on introduit $n_0 = 1,00 \text{ mol}$ de $\text{CaSO}_{4(s)}$ et $n_0 = 1,00 \text{ mol}$ de $\text{SiO}_{2(s)}$. À la température fixée de 1400 K , on laisse le système atteindre son état final.

1) On peut proposer un tableau d'avancement « global » qui tient compte des deux réactions (**attention $\text{SO}_{3(g)}$ est impliqué dans les deux réactions**) :



A l'état final :

| | $\text{CaSO}_{4(s)}$ | $\text{SiO}_{2(s)}$ | $\text{CaSiO}_{3(s)}$ | $\text{SO}_{3(g)}$ | $\text{SO}_{2(g)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ |
|----------|----------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $t = 0$ | n_0 | n_0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| n_{EF} | $n_0 - \xi_1$ | $n_0 - \xi_1$ | ξ_1 | $\xi_1 - 2\xi_2$ | $2\xi_2$ | ξ_2 |

2) **A l'état final**, on va poser l'hypothèse de la validité de Guldberg-Waage :

$$K_1 = Q_{r1 \text{ EF}} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ} \quad (1)$$

$$K_2 = Q_{r2 \text{ EF}} = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ} \quad (2)$$

La première équation donne immédiatement :

$$P_{\text{SO}_3} = K_1 P^\circ = 0,950 \text{ Bar}$$

Avec la deuxième équation :

$$K_2 = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ} \quad (2)$$

Mais il y a deux inconnues P_{SO_2} et P_{O_2} : comment faire avec une seule équation ?

Un indice ?

Observez le tableau d'avancement !

Que constate-t-on ?

A l'état final : $n_{\text{SO}_2} = 2 n_{\text{O}_2}$

Qu'en déduire ?

Avec la loi des GP, à l'état final : $P_{\text{SO}_2} = 2 P_{\text{O}_2}$

On injecte dans (2) : $K_2 = \frac{(2P_{O_2})^2 P_{O_2}}{P_{SO_3}^2 P^\circ} = \frac{4P_{O_2}^3}{P_{SO_3}^2 P^\circ} \Rightarrow P_{O_2}^3 = \frac{K_2 P_{SO_3}^2 P^\circ}{4} \Rightarrow P_{O_2} = \sqrt[3]{\frac{K_2 P_{SO_3}^2 P^\circ}{4}}$
 $P_{O_2} = 4,49 \text{ Bar}$ et $P_{SO_2} = 8,97 \text{ Bar}$

3) Déterminer, à l'état final, les quantités de matière de chacun des solides présents.

Avec la loi des gaz parfaits on trouve :

$$n_{SO_3} = \frac{P_{SO_3} V}{RT} = \frac{0,950 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times 1400} = 8,17 \times 10^{-2} \text{ mol} = \xi_1 - 2\xi_2$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V}{RT} = \frac{4,49 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times 1400} = 0,386 = \xi_2$$

On en déduit :

$$\xi_1 = n_{SO_3} + 2\xi_2 = n_{SO_3} + 2 \times n_{O_2} = 0,854 \text{ mol}$$

| | CaSO _{4(s)} | SiO _{2(s)} | CaSiO _{3(s)} |
|-----------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| t = 0 | 1,00 mol | 1,00 mol | 0 |
| n _{EF} | 0,146 mol | 0,146 mol | 0,854 mol |

On vérifie que tous les composés sont bien présents à l'état final ! Le système est bien à l'équilibre.

Exercice 10 *

Influence d'un paramètre sur l'évolution d'un système

1) Influence de la pression totale sur l'avancement de la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène (exercice 4) :

$$Q_r = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} \text{ or } P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \times P_{\text{tot}}$$

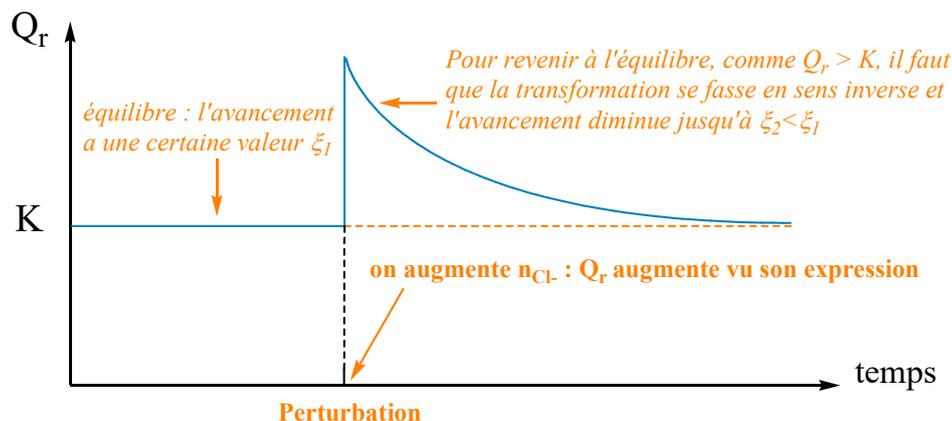
$$\text{Donc : } Q_r = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} n_{I_2}} \text{ (tous les termes } P_{\text{tot}} \text{ se simplifient)}$$

La pression totale P_{tot} est donc **sans influence** sur la valeur de Q_r et donc sans influence sur l'avancement à l'EF.

2) L'effet d'ion commun observé dans l'exercice 6 était en effet prévisible :

$$Q_r = \frac{[Pb^{2+}_{(aq)}][Cl^-_{(aq)}]^2}{C^{\circ 3}} = \frac{[n_{Pb^{2+}}][n_{Cl^-}]^2}{C^{\circ 3} V_{\text{sol}}^3}$$

Partant d'un état d'équilibre ($Q_r = K$), si l'on ajoute des ions Cl^- , le quotient réactionnel va augmenter et devenir supérieur à K . Le retour à l'équilibre impose une diminution de donc une évolution en sens inverse (\leftarrow).



On va reformer du solide d'où une baisse de la solubilité.

- 3) L'ajout de solvant n'a pas d'influence sur l'avancement de la réaction de tautomérie (**exercice 3**). En effet :

$$Q_r = \frac{[\text{énol}]}{[\text{dione}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{énol}}}{V_{\text{solution}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{dione}}}{V_{\text{solution}}}\right)} = \frac{n_{\text{énol}}}{n_{\text{dione}}}$$

Le volume de la solution (et donc l'ajout d'eau) V_{sol} est donc **sans influence** sur la valeur de Q_r et donc sans influence sur l'avancement à l'EF.

Exercice 11

Etude d'une étape de la préparation du lithium

- 1) L'équation de la réaction (*on identifie d'abord les réactifs et produits puis on ajuste les nombres stœchiométriques*) :



- 2) L'avancement de la réaction est sensible à une augmentation de la température. En effet d'après l'énoncé, si T augmente la constante K diminue ce qui va conduire à un avancement moindre à l'EF.

Une augmentation de la pression restera elle sans effet :

$$Q_r = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} \text{ or } P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \times P_{\text{tot}}$$

$$\text{Donc : } Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{HCl}}^2}$$

La pression totale P_{tot} est donc **sans influence** sur la valeur de Q_r et donc sans influence sur l'avancement à l'EF.

- 3) Ce choix d'une température « élevée » de 200 °C est étonnant car le rendement serait plus faible? On peut penser que c'est un **compromis** : à cette température la transformation se fera plus rapidement (cinétique) et sans doute que le rendement ne sera pas trop diminué.

Exercice 12 **

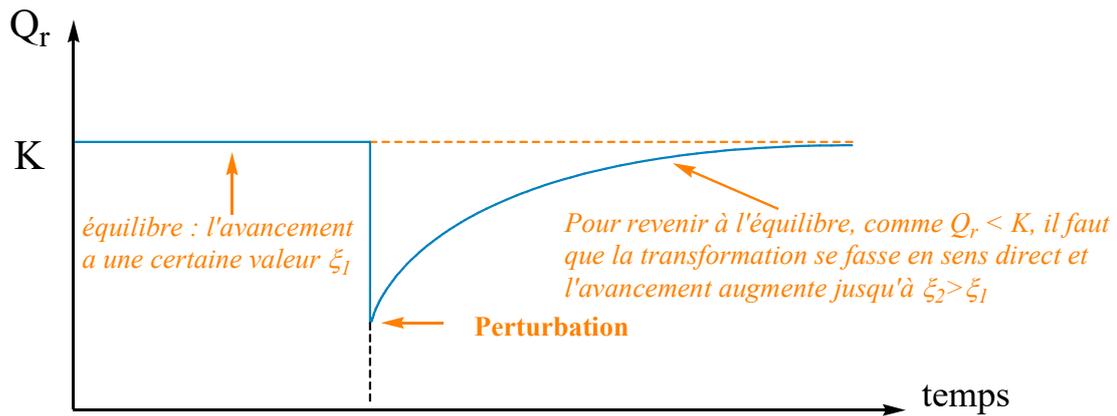
Synthèse de l'urée

- 1) L'expression du quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{p^{\circ 3}}{P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{tot gaz}}^3 p^{\circ 3}}{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{CO}_2} P_{\text{tot}}^3}$$

En utilisant $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \times P_{\text{tot}}$

Vu l'expression du quotient réactionnel, si la pression totale augmente sa valeur va diminuer. Comme le montre le schéma ci-dessous, pour revenir à l'équilibre, le système devra évoluer en sens direct et l'avancement va augmenter.



on augmente P_{tot} : Q_r diminue vu son expression

- 2) D'après l'énoncé, la valeur de la constante K diminue si la température augmente. Donc une augmentation de température va obliger le quotient réactionnel à diminuer pour revenir à l'équilibre et va donc entraîner une diminution du rendement.
- 3) La pression élevée s'explique par la volonté d'augmenter le rendement (question 1) mais le choix d'une température élevée parfois paradoxal vu la réponse à la question 2. On peut penser que c'est le fruit d'un compromis : on chauffe pour augmenter la vitesse de la transformation mais pas trop pour ne pas faire trop baisser le rendement.
- 4) On écrit d'abord le tableau d'avancement à $t = 0$. On vérifie que $Q_{r0} = 0 < K$ et donc le système évolue en sens direct d'où la ligne EF.

| | $2 \text{ NH}_3(\text{g})$ | $+ \text{ CO}_2(\text{g})$ | $= \text{ OC}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ | $+ \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ | $n_{tot \text{ gaz}}$ |
|--------------|----------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------|
| Etat Initial | 5 | 2 | 0 | 0 | 7 |
| EF | $5 - 2x_e$ | $2 - x_e$ | x_e | x_e | $7 - 3x_e$ |

$$Q_r = \frac{n_{tot \text{ gaz}}^3 P^{o3}}{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{CO}_2} P_{tot}^3} = \frac{(7 - 3x_e)^3 P^{o3}}{(5 - 2x_e)^2 (2 - x_e) P_{tot}^3}$$

5)

Le rendement ρ est défini par :

$$\rho = \frac{x_e}{x_{max}}$$

Ici : $x_{max} = 2 \text{ mol}$ d'où : $x_e = 2\rho$

On peut donc écrire :

$$Q_r = \frac{(7 - 6\rho)^3 P^{o3}}{(5 - 4\rho)^2 (2 - 2\rho) P_{tot}^3}$$

AN : à l'EF

$$P_{tot} = 3,5 \text{ bar}$$

Or :

$$P_{tot} = n_{tot} \frac{RT}{V} \text{ et } P_0 = n_{gaz0} \frac{RT}{V}$$

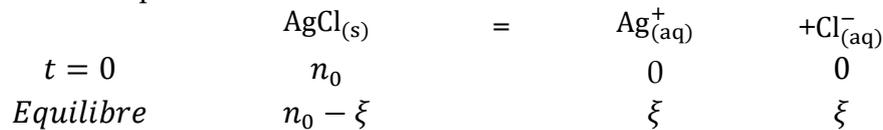
D'où :

$$P_0 = n_{gaz0} \frac{RT}{V} = n_{gaz0} \times \frac{P_{tot}}{n_{tot}} = \frac{7}{7 - 6\rho} \times P_{tot} = 15 \text{ bar}$$

Exercice 13

Dissolution d'un précipité par complexation

- 1) Si on place du chlorure d'argent solide dans de l'eau, il peut se produire une dissolution selon la réaction d'équation :



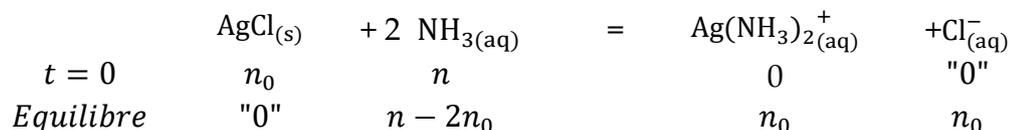
D'après la relation de GW (valable ; si on sature la solution en dissolvant le maximum de solide, il reste du solide) :

$$\frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}_{(aq)}^-]_{\text{éq}}}{c^2} = K \quad \text{soit} \quad \frac{\left[\frac{\xi}{V}\right]_{\text{éq}} \left[\frac{\xi}{V}\right]_{\text{éq}}}{c^2} = K$$

On trouve : $\xi = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$: la quantité de solide dissoute est bien négligeable ! ($n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$). *Le résultat est « peu étonnant » ; avec une constante K si faible, la réaction de dissolution devrait avoir un faible avancement.*

- 2) Pour écrire l'équation de la réaction, laissez-vous guider par l'énoncé. Dans votre système le réactant est donc $\text{AgCl}_{(s)}$ (vous venez de montrer à la question précédente que l'on peut négliger sa dissolution s'il est seul) et la réaction avec le soluté $\text{NH}_{3(aq)}$ occasionne la formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Ensuite on ajuste l'équation.

L'ammoniac ajouté en solution (soluté donc) réagit avec le solide pour le dissoudre selon la réaction d'équation :



Note 1 : dans l'état initial, on néglige la quantité d'ions chlorure déjà présente avant ajout d'ammoniac (voir résultat et conclusion de la question 1)

- 3) **Note 2 :** pour pouvoir appliquer la relation de GW il faut être à l'équilibre donc qu'il reste encore du solide. Si n est la quantité d'ammoniac à ajouter pour dissoudre totalement le solide, on va effectuer les calculs en supposant qu'on a ajouté une quantité d'ammoniac un tout petit peu plus faible et ainsi il reste **1 minuscule grain** de solide non dissous !

$$\text{GW} : \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}_{(aq)}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_{3(aq)}]^2} = K' = 10^{-2,5} \quad \text{soit} \quad \frac{n_0 \times n_0}{[n - 2n_0]^2} = K'$$

Une seule des deux solutions est possible : **$n = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$**

Commentaire : le résultat est peu étonnant ! La constante K' est vraiment faible donc *a priori* l'avancement devrait être faible si l'on place les réactants en proportions stœchiométriques. Si on veut dissoudre totalement le solide (= avoir un bon rendement), il faut ajouter **un large excès d'ammoniac** !