

□ **Exercice 6.1. Equilibre en phase aqueuse ★ (Critère d'évolution d'un système chimique)**

Il faut calculer $Q(0) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 \times [\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \cdot [\text{F}^-]_0}$ dans les deux situations et le comparer à K° .

1. $Q(0) = 0 < K^\circ$. La réaction a lieu dans le sens direct.

2. $Q(0) = 1 > K^\circ$. La réaction a lieu dans le sens indirect.

□ **Exercice 6.2. Manipulation de constantes d'équilibre ★ (Exprimer un constante d'équilibre)**

On note que $(A) = (2) - (1)$ donc $K_A^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ}$. A.N : $K_A^\circ = \frac{10^{21}}{10^{12}} = 10^9$.

De même, On note que $(B) = 2 * (1) - (3)$ donc $K_B^\circ = \frac{(K_1^\circ)^2}{K_3^\circ}$. A.N : $K_B^\circ = \frac{10^{24}}{10^{27}} = 10^{-3}$

□ **Exercice 6.3. Transformation totale ? ★★ (Tableau d'avancement, taux d'avancement)**

1. a) Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations. On note x l'avancement volumique de la transformation.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$= \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$+ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
$t = 0$	c	excès	0	0
t_f	$c - x_f$	excès	x_f	x_f

Dans l'état final d'équilibre : $K^\circ = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HSO}_4^-]_{\text{éq}} \cdot c^\circ} = \frac{x_f^2}{(c - x_f) \cdot c^\circ}$. La résolution de cette

équation à l'aide du solveur de la calculatrice, avec $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^{-2}$ et $c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, conduit à : $x_f = 9,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'autre part, $x_{\text{max}} = c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Alors $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$. A.N $\tau_f = 0,916$. $\tau_f < 1$ donc la transformation chimique n'est pas totale, elle est limitée.

b) La résolution de l'équation $K^\circ = \frac{x_f^2}{(c - x_f) \cdot c^\circ}$ avec $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ conduit à :

$x_f = 9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc à $\tau_f = 0,990$. Dans ce cas, on peut considérer la transformation chimique comme totale. On constate que pour une même valeur de la constante d'équilibre, la concentration initiale en ions hydrogénosulfate a une influence sur l'avancement final de la transformation.

✍ Plus généralement, pour une même valeur de K° , la dissociation d'un acide dans l'eau est d'autant plus importante que la concentration initiale en acide est faible : ceci constitue la loi de dilution d'Ostwald.

2. a) Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	$+ \text{HSO}_3^-(\text{aq})$	$= \text{HCOO}^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})}$
$t = 0$	c	c	0	0
t_f	$c - x_f$	$c - x_f$	x_f	x_f

Dans l'état final d'équilibre : $K^\circ = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}[\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}}} = \frac{x_f^2}{(c - x_f)^2}$. La résolution de cette équation à l'aide du solveur de la calculatrice, avec $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^2$ et $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ conduit à : $x_f = 9,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'autre part, $x_{\text{max}} = c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Finalement : $\tau_f = 0,909$. $\tau_f < 1$ donc la transformation chimique est limitée.

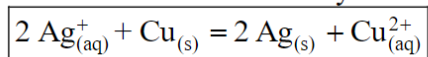
b) On résout à présent l'équation : $K^\circ = \frac{x_f^2}{(c - x_f)(10c - x_f)}$. On trouve $x_f = 9,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\tau_f = 0,999$. La transformation chimique est totale.

 On voit ici qu'un excès de l'un des réactifs favorise la transformation chimique.

3. Les résultats précédents mettent en évidence l'influence non négligeable de la composition initiale du système sur l'avancement final d'une transformation chimique. Ainsi, la valeur de la constante d'équilibre K° associée à une équation de réaction n'est pas un critère suffisant pour prévoir le caractère total ou limité d'une transformation chimique.

□ Exercice 6.4. Transformation d'oxydo-réduction ★★ (Evolution d'une transformation)

1. La transformation chimique étudiée est une transformation d'oxydo-réduction, qui peut être modélisée par l'équation de réaction :



2. Dans l'état initial du système, $Q_{\text{r,i}} = \frac{a(\text{Ag})_i^2 \cdot a(\text{Cu}^{2+})_i}{a(\text{Ag}^+)_i^2 \cdot a(\text{Cu})_i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot c^\circ}{[\text{Ag}^+]_i^2}$.

Calculons les concentrations initiales des ions Ag^+ et Cu^{2+} dans la solution :

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+]_i = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2}, \quad \text{soit} \quad [\text{Cu}^{2+}]_i = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et}$$

$[\text{Ag}^+]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit : $Q_{\text{r,i}} = 10 < K^\circ$. D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction.

⇒ Méthode 13.2

3. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique.

mol	$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+ \text{Cu}_{(\text{s})}$	$= 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$	$+ \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$
$t = 0$	n_1	n_{Cu}	n_{Ag}	n_2
t_f	$n_1 - 2\xi_f$	$n_{\text{Cu}} - \xi_f$	$n_{\text{Ag}} + 2\xi_f$	$n_2 + \xi_f$

Les quantités de matière présentes dans l'état initial valent : $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ et } n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Pour l'équation étudiée, $K^\circ = 2,2 \cdot 10^{15} > 10^4$. Considérons la transformation comme totale.

Ag^+ est le réactif limitant et $\xi_{\text{max}} = \frac{n_1}{2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On en déduit : $n_{\text{Cu},f} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$;

$$n_{\text{Ag},f} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ et } n_{\text{Cu}^{2+},f} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \text{ soit } [\text{Cu}^{2+}]_f = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration résiduelle en ions argent peut être calculée à partir de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f \cdot c^\circ}{[\text{Ag}^+]_f^2} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+]_f = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_f \cdot c^\circ}{K^\circ}}. \text{ AN } [\text{Ag}^+]_f = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale en ions argent dans la solution. Il était donc cohérent de considérer la transformation comme totale.

La quantité de matière d'ions argent dans l'état final vaut : $n_{\text{Ag}^+, \text{f}} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$.

□ **Exercice 6.5. Synthèse d'un ester ★★ (Evolution d'une transformation)**

1. Les quantités de matière des réactifs valent, dans l'état initial :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{i}} = \frac{\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \text{ et } n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{i}} = \frac{\rho_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} \cdot V_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}}{M_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}}.$$

AN $n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{i}} = 1,01 \text{ mol}$; $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{i}} = 1,01 \text{ mol}$.

 Les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

2. Le quotient de réaction associé à l'équation d'estérification a pour expression :

$$Q_r = \frac{x_{\text{ester}} \cdot x_{\text{eau}}}{x_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot x_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}} \text{ avec pour chaque constituant liquide } x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}, \text{liquide}}} \text{ où } n_{\text{tot}, \text{liquide}} \text{ est la}$$

quantité de matière totale en phase liquide. Ainsi, $Q_r = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}}$. À la date $t = 30 \text{ min}$,

les quantités de matière des différentes espèces chimiques sont : $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,762 \text{ mol}$; $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} = 0,762 \text{ mol}$; $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,248 \text{ mol}$.

AN $Q_r = 0,11$. Comme $Q_r \neq K^\circ = 4$, le système n'a pas encore atteint un état d'équilibre après 30 min de transformation.

3. Si on laisse la transformation se poursuivre jusqu'à ce que le système atteigne l'état d'équilibre, on a dans l'état final :

$$K^\circ = \frac{n_{\text{ester}, \text{f}} \cdot n_{\text{eau}, \text{f}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{f}} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{f}}} = \frac{\xi_{\text{f}}^2}{(n_0 - \xi_{\text{f}})^2} \Leftrightarrow \xi_{\text{f}} = \frac{n_0 \cdot \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}. \text{ AN } \xi_{\text{f}} = 0,673 \text{ mol}.$$

Si la réaction était totale, on aurait : $\xi_{\text{max}} = n_0 = 1,01 \text{ mol}$. Le rendement final est donc égal à :

$$r = \frac{\xi_{\text{f}}}{\xi_{\text{max}}} = 0,667.$$

□ **Exercice 6.6. Equilibre en phase gazeuse ★★★ (Pressions partielles, Loi des GP)**

1. Pression initiale $p_0 = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = 1,38 \times 10^4 \text{ Pa}$.

Bien penser à mettre la température en kelvins et le volume en mètres cube.

2. Tableau d'avancement :

	$2\text{NO}_{(\text{g})}$	+	$\text{Br}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{NOBr}_{(\text{g})}$		$n_{\text{tot}, \text{gaz}}$
état initial	n_1		n_2		0		$n_1 + n_2$
état quelconque	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		2ξ		$n_1 + n_2 - \xi$
état final	$n_1 - 2\xi_{\text{f}}$		$n_2 - \xi_{\text{f}}$		$2\xi_{\text{f}}$		$n_1 + n_2 - \xi_{\text{f}}$

3. On pourrait utiliser la définition des pressions partielles, par exemple pour NO :

$$p_{\text{NO}} = x_{\text{NO}} p_{\text{totale}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{tot}, \text{gaz}}} p_{\text{totale}} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2 - \xi} p_{\text{totale}}$$

mais ceci implique p_{totale} qui n'est pas constante au cours de la réaction, et différente de p_0 .

Il est plus simple d'utiliser la loi des gaz parfaits, appliquée à chaque gaz :

— $p_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}} RT}{V}$, avec $n = n_1 - 2\xi$, et on réutilise (question 1) $p_0 = (n_1 + n_2) RT/V$ pour écrire que $RT/V = p_0 / (n_1 + n_2)$. On a donc :

$$p_{\text{NO}} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2} p_0$$

— De même :

$$p_{\text{Br}_2} = \frac{n_2 - \xi}{n_1 + n_2} p_0$$

— et

$$p_{\text{NOBr}} = \frac{2\xi}{n_1 + n_2} p_0$$

4. Comme la constante de réaction K° n'est pas supérieure à 10^4 , on ne peut pas supposer que la réaction est totale ou quasi-totale. Pour trouver ξ_f , on va donc supposer que $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ et l'obtenir en résolvant l'équation $Q = K^\circ$.

Il faut donc exprimer Q :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{a(\text{NOBr})^2}{a(\text{NO})^2 \times a(\text{Br}_2)} \\ &= \frac{(p(\text{NOBr})/p^\circ)^2}{(p(\text{NO})/p^\circ)^2 \times (p(\text{Br}_2)/p^\circ)} \\ &= \frac{\left(\frac{2\xi p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{(n_1 - 2\xi)p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{(n_2 - \xi)p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)} \\ &= \frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} \frac{(n_1 + n_2)p^\circ}{p_0} \end{aligned}$$

L'équation à résoudre pour avoir ξ_f est donc :

$$K^\circ = \frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} \frac{(n_1 + n_2)p^\circ}{p_0}, \text{ soit } \boxed{\frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} = \frac{K^\circ p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}}$$

5. L'équation ci-dessus se réécrit, une fois le terme de droite évalué : $f(\xi_f) = 187$.

On résout graphiquement, on obtient $\xi_f = 0,00127$ mol, soit $\xi_f = 1,27 \times 10^{-3}$ mol.

6. On pourrait ensuite en déduire la composition dans l'état final à l'aide du tableau d'avancement :

— $n_{\text{NO}} = n_1 - 2\xi_f = 4,5 \times 10^{-3}$ mol,

— $n_{\text{Br}_2} = n_2 - \xi_f = 1,7 \times 10^{-3}$ mol,

— $n_{\text{NOBr}} = 2\xi_f = 2,5 \times 10^{-3}$ mol.

On voit bien qu'il reste de chacun des réactifs, en proportions non négligeables. La réaction n'est pas quasi-totale.

L'énoncé ne demande pas tout cela, mais uniquement la pression dans l'état final :

$$\boxed{p_f = \frac{(n_1 + n_2 - \xi_f)RT}{V} = \frac{n_1 + n_2 - \xi_f}{n_1 + n_2} p_0 = 1,21 \times 10^4 \text{ Pa.}}$$