

Exercice 1. Décomposition du pentachlorure de phosphore

- $p_0 = n_0 RT_0 / V_0 = 9,2 \text{ bar}$.
- $p(\text{PCl}_5)_{\text{eq}} = (n_0 - \xi_{\text{eq}}) RT_0 / V_0 = (1 - \xi_{\text{eq}} / n_0) p_0$; $p(\text{PCl}_3)_{\text{eq}} = p(\text{Cl}_2)_{\text{eq}} = \xi_{\text{eq}} RT_0 / V_0 = (\xi_{\text{eq}} / n_0) p_0$
- D'après la loi de l'équilibre, $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{p(\text{PCl}_3)_{\text{eq}} \times p(\text{Cl}_2)_{\text{eq}}}{p(\text{PCl}_5)_{\text{eq}} \times p^\circ} = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 p_0}{(1 - \xi_{\text{eq}} / n_0) n_0^2 p^\circ}$.
En développant, on montre que ξ_{eq} est racine du polynôme du second degré : $f(x) = p_0 x^2 + K^\circ p^\circ n_0 x - K^\circ p^\circ n_0^2$.
On obtient $\xi_{\text{eq}} = (n_0/2)(K^\circ p^\circ / p_0) \left(\sqrt{1 + 4p_0 / (K^\circ p^\circ)} - 1 \right) = 0,30 \text{ mol}$. 60 % du pentachlorure s'est décomposé à l'équilibre.
- On calcule la nouvelle valeur du quotient de réaction : $Q = \frac{\xi_{\text{eq}}(\xi_{\text{eq}} + 0,10)p_0}{(1 - \xi_{\text{eq}}/n_0)n_0^2 p^\circ} = 11 > K^\circ$. La réaction se déroule dans le sens inverse, c'est-à-dire dans le sens qui consomme l'espèce chimique ajoutée à l'équilibre. On nomme ceci un déplacement d'équilibre, qui se fait toujours à l'opposé des changements apportés.

Exercice 2. Réaction quasi-totale

- Les quantités de matières initiales sont : $n_i(\text{K}^+) = n_i(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $n_i(\text{Br}_2) = C_2 V_2 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
Les concentrations associées dans le volume du mélange $V = V_1 + V_2 = 20 \text{ mL}$ valent $[\text{K}^+]_i = [\text{I}^-]_i = \frac{C_1 V_1}{V} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Br}_2]_i = \frac{C_2 V_2}{V} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Le réactif limitant est le dibrome $\text{Br}_2(\text{aq})$ et l'avancement volumique final sera $x_f \approx x_{\text{max}} = [\text{Br}_2]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Ainsi $[\text{I}^-]_f = [\text{I}^-]_i - 2x_f \approx 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_f = 2x_f \approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_f = x_f \approx 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{K}^+]_f = [\text{K}^+]_i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- D'après la loi de l'équilibre, $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Br}^-]_f^2 \times [\text{I}_2]_f}{[\text{I}^-]_f^2 \times [\text{Br}_2]_f}$. Ainsi, $[\text{Br}_2]_f = \frac{[\text{Br}^-]_f^2 \times [\text{I}_2]_f}{[\text{I}^-]_f^2 \times K^\circ} \approx 8,7 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $n_f(\text{Br}_2) = 1,7 \times 10^{-22} \text{ mol}$ ce qui représente trois molécules seulement. L'hypothèse de réaction quasi-totale est donc tout à fait validée.

Exercice 3. Calcination du carbonate de calcium

- Le quotient réactionnel a pour expression $Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$. D'après la loi de l'équilibre, on a $K^\circ = Q_{\text{eq}}$ d'où $p_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 0,20 \text{ bar} = 2,0 \times 10^4 \text{ Pa}$.
En utilisant la loi des gaz parfaits, il vient $n_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{CO}_2, \text{eq}} V}{RT} = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- Si $n < n_{\text{eq}}$, la quantité maximale de CO_2 que la réaction peut former est inférieure à sa valeur d'équilibre, donc le quotient réactionnel reste toujours strictement inférieur à la constante d'équilibre.
On en déduit que la réaction est totale et que l'état final n'est pas un état d'équilibre : $n_f(\text{CaCO}_3) = 0$ et $n_f(\text{CaO}) = n_f(\text{CO}_2) = n$. La pression dans l'enceinte est $p_f = nRT/V$.
- Si $n > n_{\text{eq}}$, l'équilibre est atteint, avec $p_f = p_{\text{eq}} = p_{\text{CO}_2, \text{eq}}$ et $n_f(\text{CaO}) = n_f(\text{CO}_2) = n_{\text{eq}}$. Il reste une quantité $n_f(\text{CaCO}_3) = n - n_{\text{eq}}$.
- Le graphe est constitué de deux portions de droite (linéaire, puis constante).

Exercice 4. Équilibres simultanés

- $K_1^\circ = p_{\text{SO}_3, \text{eq}} / p^\circ$ et $K_2^\circ = p_{\text{SO}_2, \text{eq}}^2 \times p_{\text{O}_2, \text{eq}} / (p_{\text{SO}_3, \text{eq}}^2 \times p^\circ)$.
Or SO_2 et O_2 étant absents initialement, ils sont produits par la deuxième réaction en proportions stœchiométriques d'où $p_{\text{SO}_2, \text{eq}} = 2p_{\text{O}_2, \text{eq}}$.
On peut donc écrire $K_2^\circ = \frac{4p_{\text{O}_2, \text{eq}}^3}{p_{\text{SO}_3, \text{eq}}^2 \times p^\circ}$.
- $p_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 0,950 \text{ bar}$, $p_{\text{O}_2, \text{eq}} = \sqrt[3]{K_2^\circ \times p_{\text{SO}_3, \text{eq}}^2 \times p^\circ / 4} = 4,49 \text{ bar}$ et $p_{\text{SO}_2, \text{eq}} = 8,97 \text{ bar}$.
En utilisant la loi des gaz parfaits, $n = \frac{pV}{RT}$. On obtient :
 - $n_{\text{eq}}(\text{SO}_3) = \xi_{1, \text{eq}} - 2\xi_{2, \text{eq}} = 0,082 \text{ mol}$
 - $n_{\text{eq}}(\text{O}_2) = \xi_{2, \text{eq}} = 0,385 \text{ mol}$
 - $n_{\text{eq}}(\text{SO}_2) = 2\xi_{2, \text{eq}} = 0,771 \text{ mol}$
- Dans l'état final, on se trouve à l'équilibre des deux réactions.
L'avancement de la seconde correspond à la quantité de O_2 formé à l'équilibre : $\xi_{2, \text{eq}} = n_{\text{eq}}(\text{O}_2) = 0,385 \text{ mol}$.
À l'équilibre, la quantité de SO_3 formée dans la première réaction est $\xi_{1, \text{eq}}$ et la quantité consommée dans la deuxième est $2\xi_{2, \text{eq}}$. Ainsi $n(\text{SO}_3)_{\text{eq}} = \xi_{1, \text{eq}} - 2\xi_{2, \text{eq}}$. On en déduit $\xi_{1, \text{eq}} = 0,852 \text{ mol}$.
Alors les réactifs solides sont en quantité $n_{\text{eq}}(\text{CaSO}_4) = n_{\text{eq}}(\text{SiO}_2) = n_0 - \xi_{1, \text{eq}} = 0,147 \text{ mol}$.