Correction du TD d'application

☆ I Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

1 On considère les réactions numérotées (1) et (2) ci-dessous :

$$(1)\quad 4\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,Cu_2O_{(s)} \quad K_1^\circ \qquad \text{et} \qquad (2)\quad 2\,Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} = 4\,CuO_{(s)} \quad K_2^\circ$$

Exprimer les constantes d'équilibre des trois réactions ci-dessous en fonction de K_1° et K_2° :

$$(3)\quad 8\,Cu_{(s)} + 2\,O_{2(g)} = 4\,Cu_2O_{(s)} \quad K_3^\circ \quad ; \quad (4)\quad 2\,Cu_2O_{(s)} = 4\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} \quad K_4^\circ$$
$$(5)\quad 2\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CuO_{(s)} \quad K_5^\circ$$

Il suffit de trouver les relations entre les équations (3), (4), (5) et les équations (1) et (2) de constantes respectives K_1° et K_2°. On trouve alors :

a –
$$(3) = 2(1) \Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ)^2$$

b –
$$(4) = -(1) \Leftrightarrow K_4^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$$

c –
$$(5) = \frac{(1)+(2)}{2} \Leftrightarrow K_5^\circ = (K_1^\circ \times K_2^\circ)^{1/2} = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$$

Tout ceci se vérifie bien sûr en écrivant les constantes de chacune des réactions :

$$K_1^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \; ; \; K_2^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \; ; \; K_3^\circ = \frac{P^{\circ 2}}{{P_{O_2}}^2} \; ; \; K_4^\circ = \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \; ; \; K_5^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$$

☆ II Transformations totales

Compléter les tableaux suivants. Les gaz seront supposés parfaits. Dans la ligne intermédiaire, on demande d'exprimer la quantité de matière en fonction de l'avancement molaire $\xi(t)$ à un instant t quelconque.

1 Réaction de l'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse, à $T = 25\,°C$ dans un volume $V = 10{,}0\,L$:

Équation		$\ldots NO_{(g)}$ +	$\ldots O_{2(g)}$ →	$\ldots NO_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$	P_{tot}(bar)
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00		
Interm. (mol)	ξ					
Final (mol)	$\xi_{max} = 0{,}50$					

Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantités de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a $n_{NO,0} + n_{O_2,0} = 3{,}00\,mol$ de gaz. Ensuite, pour la pression totale on utilise l'équation d'état des gaz parfaits :

☞ **Rappel TM2.1 : gaz parfait**

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P & \text{en Pa} \\ V & \text{en } m^3 \\ n & \text{en mol} \\ T & \text{en } \textbf{kelvin} \text{ (K)} \end{cases}$$

et $\boxed{R = 8{,}314\,J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

est la constante des gaz parfaits

Il faut donc convertir le volume en m^3. Pour cela, il suffit d'écrire

$$10{,}0\,L = 10{,}0\,dm^3 = 10{,}0(10^{-1}\,m)^3 = 10{,}0 \times 10^{-3}\,m^3$$

Il est très courant d'oublier les puissances sur les conversions du genre : n'oubliez pas les parenthèses. Il nous faut de plus convertir la température en kelvins, attention à ne pas vous tromper de sens : il faut

ici **ajouter** 273,15 K à la température en degrés Celsius, ce qui donne $T = 298{,}15\,\text{K}$. On peut donc faire l'application numérique pour P_{tot} initial.

On remplit la deuxième ligne du tableau avec les nombres stœchiométriques algébriques des constituants en facteur de chaque ξ, et on somme les quantités de matière de gaz pour $n_{\text{tot,gaz}}$. En réalité, il est plus simple de partir de la valeur totale de la première ligne et de compter algébriquement le nombre de ξ : on en perd 3 avec les réactifs pour en gagner 2 avec les produits, donc en tout la quantité de matière totale de gaz décroît de 1ξ. En cours de réaction, la pression totale dépend donc de ξ : $P_{\text{tot}} = (3{,}00 - \xi)RT/V$.

Enfin, pour trouver le réactif limitant, on résout :

$$\left\{\begin{array}{rcl} n_{\text{NO},0} - 2\xi_{\max,1} & = & 0 \\ n_{\text{O}_2,0} - \xi_{\max,2} & = & 0 \end{array}\right. \Leftrightarrow \left\{\begin{array}{rcl} \xi_{\max,1} & = & 0{,}50\,\text{mol} \\ \xi_{\max,2} & = & 1{,}00\,\text{mol} \end{array}\right.$$

La seule valeur possible est la plus petite, $\xi_{\max} = \xi_{\max,1} = 0{,}50\,\text{mol}$: si on prenait 1,00 mol on trouverait une quantité négative de NO à l'état final, ce qui, vous en conviendrez, est une absurdité. Même travail qu'initialement pour $n_{\text{tot,gaz}}$ et P_{tot}. D'où le tableau :

Équation		$2\text{NO}_{(g)}$	+ $\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{NO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$	P_{tot}(bar)
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00	3,00	7,44
Interm. (mol)	ξ	$1{,}00 - 2\xi$	$2{,}00 - \xi$	2ξ	$3{,}00 - \xi$	$\frac{(3{,}00-\xi)RT}{V}$
Final (mol)	$\xi_{\max} = 0{,}50$	0,00	1,50	1,00	2,50	6,20

2 Réaction de combustion de l'éthanol dans l'air. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Le dioxygène provient de l'air, qui contient 20% de O_2 et 80% de N_2 en fraction molaire.

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$+	$3\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{CO}_{2(g)}$	+ $3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	n_{N_2}	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00					
Interm.	ξ						
Final	$\xi_{\max} = 2{,}00$						

Pour une réaction $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$, le fait que les réactifs soient introduits dans les proportions stœchiométriques se traduit par

$$\frac{n_{\text{A},0}}{a} = \frac{n_{\text{B},0}}{b} \Leftrightarrow n_{\text{B},0} = \frac{b}{a} n_{\text{A},0}$$

Ici, on a donc $n_{\text{O}_2,0} = 3n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0}$, c'est-à-dire $n_{\text{O}_2,0} = 6{,}00\,\text{mol}$. On peut donc remplir cette case.

On suppose qu'on commence sans CO_2 ou H_2O initialement, puisque rien n'est indiqué ; en revanche, on sait qu'il y a déjà du diazote dans le milieu puisque le dioxygène vient de l'air, comme c'est indiqué. Comme il y a 80% de N_2 pour 20% de O_2, cela veut dire qu'il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène, donc 24,00 mol.

Le reste du remplissage est le même que pour la question 1. On trouve évidemment $\xi_{\max} = 2{,}00\,\text{mol}$ avec les deux réactifs limitants, c'est le principe des proportions stœchiométriques.

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$+	$3\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{CO}_{2(g)}$	+ $3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	n_{N_2}	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00	6,00	0,00	0,00	24,00	30,00
Interm.	ξ	$2{,}00 - \xi$	$6{,}00 - 3\xi$	2ξ	3ξ	24,00	$30{,}00 + 2\xi$
Final	$\xi_{\max} = 2{,}00$	0,00	0,00	4,00	6,00	24,00	34,00

☆ **♥ Attention TM2.1 : Tableaux d'avancements avec gaz**

- ◇ Il faut penser à la colonne **quantité totale de gaz** ;
- ◇ Il ne faut pas oublier d'inclure les **gaz inertes** dans cette colonne !
- ◇ Il faut par contre faire attention à ne **pas inclure les solutés, solides ou liquides** dans cette colonne !

☆ III Équilibres en solutions aqueuses

Considérons un système de volume constant évoluant selon la réaction d'équation chimique :

$$CH_3COOH_{(aq)} + F^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HF_{(aq)} \qquad K^\circ(25\,^\circ C) = 10^{-1,60}$$

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

1 $[CH_3COOH]_0 = [F^-]_0 = c = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_0 = [HF]_0 = 0$

Pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule $Q_{r,0}$ et on le compare à K° :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{[CH_3COO^-]_0[HF]_0}{[CH_3COOH]_0[F^-]_0} = 0 < K^\circ}$$

La réaction évoluera donc **dans le sens direct**.

Pour trouver l'avancement à l'équilibre, on dresse le tableau d'avancement, que l'on peut directement faire en concentrations puisque le volume ne varie pas (ce qui est toujours le cas cette année) :

Équation		$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$F^-_{(aq)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$HF_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c	c	0	0
Final	$x_f = x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

D'après la loi d'action des masses, on a

$$Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{{x_{eq}}^2}{(c-x_{eq})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{x_{eq}}{c-x_{eq}} \Leftrightarrow x_{eq} = \sqrt{K^\circ}(c - x_{eq})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{x_{eq} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1+\sqrt{K^\circ}}c} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ &= 10^{-1,60} \\ c &= 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. :} \quad \underline{x_{eq} = 1{,}4\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

En encadrant le résultat, on vérifie la cohérence physico-chimique de la réponse : ici c'est bien cohérent de trouver $x_{eq} > 0$ puisqu'on avait déterminé que la réaction se faisait dans le sens direct.

2 $[CH_3COOH]_0 = [F^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = [HF]_0 = c = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

De la même manière, pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule $Q_{r,0}$ et on le compare à K° :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{[CH_3COO^-]_0[HF]_0}{[CH_3COOH]_0[F^-]_0} = \frac{c^2}{c^2} = 1 > K^\circ}$$

La réaction évoluera donc **dans le sens indirect**.

On effectue un bilan de matière grâce à un tableau d'avancement :

Équation		$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$F^-_{(aq)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$HF_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c	c	c	c
Final	$x_f = x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c + x_{eq}$	$c + x_{eq}$

D'après la loi d'action des masses, on a

$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{(c+x_\text{eq})^2}{(c-x_\text{eq})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{c+x_\text{eq}}{c-x_\text{eq}} \Leftrightarrow c + x_\text{eq} = \sqrt{K^\circ}(c - x_\text{eq})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{x_\text{eq} = \frac{\sqrt{K^\circ}-1}{\sqrt{K^\circ}+1}c} \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} K^\circ &= 10^{-1,60} \\ c &= 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. :} \quad \underline{x_\text{eq} = -7{,}3\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

De même que précédemment, on vérifie qu'il est logique de trouver $x_\text{eq} < 0$: la réaction se fait bien dans le sens indirect.

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le métal liquide (insoluble dans l'eau) mercure Hg pour donner les ions mercure (I) $Hg_2{}^{2+}$ selon l'équilibre chimique ci-dessous :

$$Hg^{2+}_{(aq)} + Hg_{(l)} = Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)} \qquad K^\circ(25\,^\circ\text{C}) = 91$$

3 Dans quel sens évolue un système obtenu en mélangeant du mercure liquide en large excès avec $V_1 = 40{,}0\,\text{mL}$ d'une solution de nitrate de mercure (I) à $c_1 = 1{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10{,}0\,\text{mL}$ d'une solution de nitrate de mercure (II) à $c_2 = 2{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

On détermine les concentrations en mercure (I) et (II) :

$$[Hg^{2+}_{(aq)}] = \frac{c_2V_2}{V_1+V_2} = c_2' = 0{,}4\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)}] = \frac{c_1V_1}{V_1+V_2} = c_1' = 0{,}8\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer le quotient de réaction initial, avec $a(Hg_{(l)}) = 1$:

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{c_1'}{c_2'} = 2 < K^\circ} \quad \Longrightarrow \quad \text{évolution sens direct}$$

4 Déterminer la composition finale de la solution.

On dresse le tableau d'avancement en concentration :

Équation		$Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$Hg_{(l)}$	=	$Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)}$
Initial	$x=0$	c_2'		excès		c_1'
Interm.	x	$c_2'-x$		excès		$c_1'+x$
Final	$x_f = x_\text{eq}$	$c_2'-x_\text{eq}$		excès		$c_1'+x_\text{eq}$

Par la loi d'action des masses, on trouve en effet

$$K^\circ = \frac{c_1'+x_\text{eq}}{c_2'-x_\text{eq}} \Leftrightarrow \boxed{x_\text{eq} = \frac{K^\circ c_2' - c_1'}{K^\circ+1} = 0{,}387\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

ce qui est bien inférieur à $x_\text{max} = c_2' = 0{,}4\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'équilibre est atteint. D'où la composition finale :

$$\underline{[Hg^{2+}] = c_2' - x_\text{eq} = 1{,}3\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \qquad \text{et} \qquad \underline{[Hg_2{}^{2+}] = c_1' + x_\text{eq} = 1{,}19\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

☆ IV Transformation avec des solides

La chaux vive, solide blanc de formule $CaO_{(s)}$, est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire dans un four à $T = 1\,100\,\text{K}$. On modélise cette transformation par la réaction d'équation :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K^\circ(1\,100\,\text{K}) = 0{,}358$$

1 Dans un récipient de volume $V = 10\,\text{L}$ préalablement vide, on introduit 10 mmol de calcaire à température constante $T = 1\,100\,\text{K}$. Déterminer le sens d'évolution du système chimique.

Comme on ne part que de calcaire, la réaction **ne peut avoir lieu que dans le sens direct**. On vérifie cette intuition en calculant $Q_{r,0}$ pour le comparer à K°, sachant qu'on part d'un récipient vide de gaz au début :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{P_{CO_2,0}}{P^\circ} = 0 < K^\circ}$$

La réaction se fait bien dans le sens direct.

2 Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure sur l'hypothèse faite.

Si l'état final est un état d'équilibre, alors avec l'équation précédente on aura

$$P_{\mathrm{CO_2,eq}} = K^\circ P^\circ$$
$$\Leftrightarrow n_{\mathrm{CO_2,eq}} = \frac{P_{\mathrm{CO_2,eq}} V}{RT} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}$$

Or, un tableau d'avancement donne que $n_{\mathrm{CO_2,eq}} = \xi_{\mathrm{eq}}$; on trouve donc

$$\boxed{\xi_{\mathrm{eq}} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ &= 0{,}358 \\ V &= 10 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \\ T &= 1\,100\,\mathrm{K} \\ P^\circ &= 1\,\mathrm{bar} \\ R &= 8{,}314\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \end{cases}$$

A.N. : $\underline{\xi_{\mathrm{eq}} = 39\,\mathrm{mmol}}$

Pour savoir si cette valeur est réalisable, on calcule $\xi_{\max}$ que l'on trouverait si le calcaire était limitant, c'est-à-dire en résolvant $10 - \xi_{\max} = 0$: on trouve naturellement $\underline{\xi_{\max} = 10\,\mathrm{mmol}}$.

On sait que la valeur de ξ_f est la plus petite valeur entre ξ_{eq} et $\xi_{\max}$. Or, ici on trouve $\xi_{\mathrm{eq}} > \xi_{\max}$, ce qui veut dire que **l'équilibre ne peut être atteint** et qu'on aura ainsi

$$\underline{\xi_f = \xi_{\max} = 10\,\mathrm{mmol}}$$

c'est-à-dire que **la réaction est totale**. On peut donc remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

Équation		$\mathrm{CaCO_{3(s)}}$ =	$\mathrm{CaO_{(s)}}$ +	$\mathrm{CO_{2(g)}}$	$n_{\mathrm{tot,gaz}}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	10	0	0	0
Interm. (mmol)	ξ	$10 - \xi$	ξ	ξ	ξ
Final (mmol)	$\xi_f = \xi_{\max}$	0	10	10	10

3 Si on part de 50 mmol de calcaire, quelle est la quantité de chaux obtenue ? Comment faire pour augmenter la quantité de chaux produite ?

En ne partant que de calcaire, dès que ξ_f atteint ξ_{eq} la réaction s'arrêtera puisqu'on aura atteint l'équilibre. Mettre plus de calcaire ne formera pas plus de chaux, l'excédent de réactif initial ne réagira simplement pas. Ici $\xi_{\max} = 50\,\mathrm{mmol} > \xi_{\mathrm{eq}} = 39\,\mathrm{mmol}$: l'équilibre est atteint et $\xi_f = \xi_{\mathrm{eq}}$. On obtient donc $\underline{n_{\mathrm{CaO}} = 39\,\mathrm{mmol}}$ de chaux, et il reste 11 mmol de calcaire.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer la quantité de $\mathrm{CO_{2(g)}}$: on diminue alors Q_r qui peut repasser en-dessous de K°. Il suffit pour ça de **travailler en volume ouvert** ou **d'aspirer le** $\mathrm{CO_{2(g)}}$.

Correction du TD d'entraînement

☆☆ I **Équilibre en phase gazeuse**

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de $FeCl_3$, de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée et d'équation chimique

$$2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{tot} = 2P^\circ = 2\,bar$ et à la température constante $T_1 = 750\,K$, telle que $K^\circ(T_1) = 20{,}8$. Initialement le système contient une quantité de matière n_0 de $FeCl_3$ et de Fe_2Cl_6. Soit n_{tot} la quantité totale de matière d'espèces dans le système.

1 Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de P°.

On peut dresser le tableau d'avancement initial dans cette situation :

Équation		$2FeCl_{3(g)}$	= $Fe_2Cl_{6(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$	n_0	n_0	$2n_0$

Par la loi d'action des masses et les activités de constituants gazeux :

$$\boxed{Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{P_{Fe_2Cl_6,eq}P^\circ}{P_{FeCl_3,eq}{}^2}}$$

2 Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la quantité de matière totale, de la pression totale P_{tot} et de P°. Calculer la valeur initiale $Q_{r,0}$ du quotient de réaction.

Pour passer des pressions partielles aux quantités de matière, on utilise la loi de Dalton :

☞ **Rappel TM2.1 : loi de Dalton**

Soit un mélange de gaz parfaits de pression P. Les pressions partielles P_i de chaque constituant X_i s'expriment

$$\boxed{P_i = x_{i,g}P}$$

avec x_i la fraction molaire du constituant :

$$\boxed{x_{i,g} = \frac{n_{i,g}}{n_{tot,gaz}}}$$

On écrit donc

$$P_{Fe_2Cl_6} = \frac{n_{Fe_2Cl_6}}{n_{tot}} \times P_{tot} \qquad P_{FeCl_3} = \frac{n_{FeCl_3}}{n_{tot}} \times P_{tot}$$

Pour simplifier l'écriture, on peut séparer les termes de pression totale des termes de matière en comptant combien vont arriver « en haut » et combien « en bas » : 1 en haut contre 2 en bas, on se retrouvera avec P_{tot} au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de P° qui reste au numérateur. Comme n_{tot} apparaît le même nombre de fois que P_{tot} mais avec une puissance -1, on sait aussi qu'il doit se retrouver au numérateur, là aussi logiquement pour avoir l'homogénéité vis-à-vis de la quantité de matière. Ainsi,

$$\boxed{Q_r = \frac{n_{Fe_2Cl_6}/\cancel{n_{tot}} \times \cancel{P_{tot}}}{n_{FeCl_3}{}^2/\cancel{n_{tot}^2} \times \cancel{P_{tot}^2}}P^\circ = \frac{n_{Fe_2Cl_6}n_{tot}}{n_{FeCl_3}{}^2}\frac{P^\circ}{P_{tot}}}$$

Avec $P_{tot} = 2P^\circ$ et $n_{Fe_2Cl_6,0} = n_0 = n_{FeCl_3,0}$, on a $n_{tot} = 2n_0$ (cf. tableau d'avancement), d'où

$$Q_{r,0} = \frac{n_0 \times 2n_0}{n_0{}^2}\frac{1}{2} \Leftrightarrow \underline{Q_{r,0} = 1}$$

3 Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

Le système serait à l'équilibre si $Q_{r,0} = K^\circ$; or, ici $Q_{r,0} \neq K^\circ$, donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus, $Q_{r,0} < K^\circ$ donc le système évoluera dans le sens direct.

On considère désormais une enceinte fermée par un piston mobile, de température constante $T_1 = 750\,\text{K}$, initialement vide. On y introduit une quantité n de $FeCl_3$ gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $P_{\text{tot}} = 2P^\circ = 2\,\text{bar}$. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

4 Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $z_{\text{eq}} = \xi_{\text{eq}}/n$.

On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

Équation		$2FeCl_{3(g)}$	= $Fe_2Cl_{6(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n	0	n
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - 2\xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	$n - \xi_{\text{eq}}$

On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon ξ pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par K° :

$$K^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}(n-\xi_{\text{eq}})}{(n-2\xi_{\text{eq}})^2}\underbrace{\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}}_{=\frac{1}{2}} \Leftrightarrow K^\circ = \underbrace{\frac{n^2}{n^2}}_{=1}\frac{\frac{\xi_{\text{eq}}}{n}(1-\frac{\xi_{\text{eq}}}{n})}{\left(1-2\frac{\xi_{\text{eq}}}{n}\right)^2}\frac{1}{2}$$

En faisant apparaître $z_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n}$ par factorisation. L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{1}{2}\frac{z_{\text{eq}}(1-z_{\text{eq}})}{(1-2z_{\text{eq}})^2} \\ \Leftrightarrow 2K^\circ(1-2z_{\text{eq}})^2 &= z_{\text{eq}}(1-z_{\text{eq}}) \\ \Leftrightarrow 2K^\circ(1-4z_{\text{eq}}+4z_{\text{eq}}^2) &= z_{\text{eq}} - z_{\text{eq}}^2 \\ \Leftrightarrow \boxed{z_{\text{eq}}^2(8K^\circ+1) - z_{\text{eq}}(8K^\circ+1) + 2K^\circ = 0} & \end{aligned}$$

On trouve un polynôme du second degré. Soit Δ son discriminant :

$$\begin{aligned} \Delta &= (8K^\circ+1)^2 - 4(8K^\circ+1)\times 2K^\circ \\ \Leftrightarrow \Delta &= (8K^\circ+1)(\cancel{8K^\circ} + 1 - \cancel{8K^\circ}) \\ \Leftrightarrow \boxed{\Delta = 8K^\circ + 1} &\quad \text{avec} \quad \left\{ K^\circ = 20{,}8 \right. \\ \text{A.N. : } \underline{\Delta = 167{,}4} & \end{aligned}$$

Les racines sont $\left\{ \begin{array}{rcl} z_1 &=& 0{,}54 \\ z_2 &=& 0{,}46 \end{array} \right.$.

Pour choisir la bonne racine, on détermine $z_{\max}$: on résout $n - 2\xi_{\max} = 0$, ce qui donne $z_{\max} = 0{,}5$. La racine $z_1 = 0{,}54 > z_{\max}$ est impossible (quantité de $FeCl_3$ négative) ; seule $z_2 = 0{,}46 < z_{\max}$ convient. **L'équilibre est atteint** et on a $\underline{\xi_{\text{eq}}/n = 0{,}46}$.

☆☆ II Équilibre… ou pas !

La dissociation du peroxyde de baryum sert à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air, selon l'équation

$$2\,BaO_{2(s)} = 2\,BaO_{(s)} + O_{2(g)} \qquad K^\circ(795\,^\circ\text{C}) = 0{,}50$$

Le volume de l'enceinte, initialement vide de tout gaz, vaut $V = 10\,\text{L}$. On rappelle que $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1 Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction de la pression partielle à l'équilibre $P_{O_2,\text{eq}}$.

Par définition, $K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$. On exprime donc le quotient de réaction avec les activités à l'équilibre :

$$\boxed{K^\circ = \frac{P_{O_2,\,\text{eq}}}{P^\circ}}$$

2 En déduire la valeur numérique de $P_{O_2,\text{eq}}$.

On a la valeur de K° et la valeur de P° : de l'équation précédente on isole $P_{O_2,eq}$:

$$\boxed{P_{O_2,eq} = K^\circ P^\circ} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ &= 0{,}50 \\ P^\circ &= 1{,}00\,\text{bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{P_{O_2,eq} = 0{,}50\,\text{bar} = 5{,}0 \times 10^4\,\text{Pa}}$$

3 Calculer la quantité de matière de dioxygène qui permet d'atteindre cette pression dans l'enceinte.

Avec la loi des gaz parfaits, on a

$$P_{O_2,eq}V = n_{O_2,eq}RT \Leftrightarrow \boxed{n_{O_2,eq} = \frac{P_{O_2,eq}V}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V &= 10 \times 10^{-3}\,\text{m}^3 \\ T &= 1\,068{,}15\,\text{K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{n_{O_2,eq} = 0{,}056\,\text{mol}}$$

Cas 1 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ	$0{,}20 - 2\xi$		2ξ		ξ	ξ
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,088		0,112		0,056	0,056

4 Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$ et en déduire le sens d'évolution du système.

On change juste $P_{O_2,eq}$ de la première question en $P_{O_2,0}$; sachant qu'on commence sans gaz dans l'enceinte, cette pression est nulle :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{P_{O_2,0}}{P^\circ} = 0}$$

On a donc $Q_{r,0} < K^\circ$, et l'évolution se fait en sens direct.

5 Compléter le tableau d'avancement en remplissant la ligne intermédiaire dans le tableau en fonction de ξ.

Voir tableau.

6 Déterminer ξ_f en précisant si l'équilibre est atteint ou pas. On rappelle que l'équilibre correspond à la coexistence de toutes les espèces.

Méthode TM2.1 : État d'équilibre

Pour trouver l'état final dans cette situation, **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale**.

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{O_2,eq} = 0{,}056\,\text{mol}$ comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{O_2,f} = \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\underline{\xi_{eq} = 0{,}056\,\text{mol}}$.

L'avancement est maximal si BaO_2 est limitant : on trouve donc ξ_{max} en résolvant $0{,}20 - 2\xi_{max} = 0$, c'est-à-dire $\underline{\xi_{max} = 0{,}1\,\text{mol}}$.

La valeur finale ξ_f est la plus petite valeur (en valeur absolue) de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $\xi_{eq} < \xi_{max}$: il y a donc bien équilibre, et on a

$$\underline{\xi_f = \xi_{eq} = 0{,}056\,\text{mol}}$$

7 Remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

Voir tableau.

8 Mêmes questions dans le cas 2 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

Cas 2 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ	$0,10 - 2\xi$		2ξ		ξ	ξ
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,00		0,10		0,05	0,05

a – On n'a toujours aucun gaz au départ, donc ici aussi

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{P_{O_2,0}}{P^\circ} = 0}$$

et la réaction est en sens direct.

b – Voir tableau.

c – Même procédé : **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale**.

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{O_2,eq} = 0{,}056\,\text{mol}$ comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{O_2,f} = \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\underline{\xi_{eq} = 0{,}056\,\text{mol}}$.

L'avancement est maximal si BaO_2 est limitant : on trouve donc ξ_{max} en résolvant $0{,}10 - 2\xi_{max} = 0$, c'est-à-dire $\underline{\xi_{max} = 0{,}050\,\text{mol}}$.

La valeur finale ξ_f est la plus petite valeur (en valeur absolue) de ξ_{eq} et ξ_{max} ; or ici $\xi_{eq} > \xi_{max}$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\underline{\xi_f = \xi_{max} = 0{,}050\,\text{mol}}$$

d – Voir tableau.

9 Mêmes questions dans le cas 3 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,050		0,10	0,10
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

Cas 3 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,050		0,10	0,10
Interm. (mol)	ξ	$0,10 - 2\xi$		$0,050 + 2\xi$		$0,10 + \xi$	$0,10 + \xi$
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,15		0,00		0,075	0,075

a – On a cette fois du gaz au départ, donc ici

$$Q_{r,0} = \frac{P_{O_2,0}}{P^\circ} \Leftrightarrow \boxed{Q_{r,0} = \frac{n_{O_2,0}RT}{VP^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_{O_2,0} &= 0{,}10\,\text{mol} \\ T &= 1\,068{,}15\,\text{K} \\ V &= 10\times10^{-3}\,\text{m}^3 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{Q_{r,0} = 0{,}89}$$

Cette fois, $Q_{r,0} > K^\circ$ donc la réaction se fait en sens indirect.

b – Voir tableau.

☆ **Attention TM2.1 : Tableau sens indirect**

Le procédé de remplissage du tableau **ne doit pas changer** même si la réaction se fait dans le sens indirect : les nombres stœchiométriques de la réaction n'ont pas changé, donc les facteurs devant des $\xi(t)$ non plus.

Certes, on aura $\xi < 0$ mais il est plus naturel et moins perturbant de garder la forme de base du remplissage du tableau plutôt que de s'embêter à repenser l'écriture du tableau.

c – Même procédé : **on détermine ξ_{eq} s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec ξ_{max} si la réaction était totale**.

S'il y a équilibre, ça veut dire que $n_{O_2,eq} = 0{,}056\,\text{mol}$ comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que $n_{O_2,f} = 0{,}10 + \xi_f$, donc si c'est un équilibre $\underline{\xi_{eq} = -0{,}044\,\text{mol}}$.

Dans le sens indirect, l'avancement est limité par l'épuisement d'un **produit** (BaO ou O_2) : on cherche l'avancement minimal ξ_{min} en résolvant

$$\begin{cases} n_{BaO,0} + 2\xi_{min} &= 0 \\ n_{O_2,0} + \xi_{min} &= 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{min} &= -0{,}025\,\text{mol} \\ \xi_{min} &= -0{,}10\,\text{mol} \end{cases}$$

Le seul ξ_{min} possible est le plus petit **en valeur absolue**, c'est-à-dire $\underline{\xi_{min} = -0{,}025\,\text{mol}}$ (BaO est épuisé en premier).

La valeur finale ξ_f est la plus petite valeur **en valeur absolue** de ξ_{eq} et ξ_{min} ; or ici $|\xi_{eq}| > |\xi_{min}|$: il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\underline{\xi_f = \xi_{min} = -0{,}025\,\text{mol}}$$

d – Voir tableau.

☆☆ III Transformations de gaz

1 On considère l'équilibre suivant :

$$H_2S_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} + SO_{2(g)} \qquad K_1^\circ$$

Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1° en fonction des quantités de matière et de la pression totale à l'équilibre. En supposant les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer alors K_1° en fonction de ξ_{eq} et de la pression totale à l'équilibre.

Par la loi d'action des masses, on a

$$K_1^\circ = \frac{P_{SO_2,eq}P_{H_2O,eq}}{P_{O_2,eq}^{3/2}P_{H_2S,eq}} \underbrace{\frac{P^{\circ 5/2}}{P^{\circ 2}}}_{=P^{\circ 1/2}} \Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{n_{H_2O,eq}n_{SO_2,eq}n_{tot,gaz,eq}^{1/2}}{n_{H_2S,eq}{n_{O_2,eq}}^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P_{eq}}\right)^{1/2}$$

Soit n_0 la quantité de matière de H_2S introduite initialement : pour que O_2 soit introduit dans les proportions stœchiométriques, on relie sa quantité initiale à celle de H_2S *via* les nombres stœchiométriques, de sorte que $n_{O_2,0} = \frac{3}{2}n_{H_2S,0} = \frac{3}{2}n_0$. D'où le tableau d'avancement :

Équation		$H_2S_{(g)}$	+ $\frac{3}{2}O_{2(g)}$	= $H_2O_{(g)}$	+ $SO_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$	n_0	$\frac{3}{2}n_0$	0	0	$\frac{5}{2}n_0$
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n_0 - \xi_{eq}$	$\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{eq}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	$\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{eq}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de K_1° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$\boxed{K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}^2(\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}})^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}})^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}}\right)^{1/2}}$$

2 On considère l'équilibre suivant :

$$2\,H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 2\,H_2O_{(g)} + 3\,S_{(l)} \qquad K_2^\circ$$

Donner l'expression de la constante d'équilibre K_2° en fonction des quantités de matière et de la pression. On introduit les réactifs avec des quantités quelconques. Faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer K_2° en fonction de ξ_{eq} et de la pression.

Par la loi d'action des masses, on a

$$K_2^\circ = \frac{{P_{H_2O,\text{eq}}}^2 P^\circ}{P_{SO_2,\text{eq}} {P_{H_2S,\text{eq}}}^2} \Leftrightarrow K_2^\circ = \frac{{n_{H_2O,\text{eq}}}^2 n_{\text{tot,gaz,eq}}}{n_{SO_2,\text{eq}} {n_{H_2S,\text{eq}}}^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}}$$

Soit n_1 la quantité de matière de H_2S introduite initialement, et n_2 la quantité de matière initiale en SO_2 :

Équation		$2H_2S_{(g)}$ +	$SO_{2(g)}$ =	$2H_2O_{(g)}$ +	$3S_{(l)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n_1	n_2	0	0	$n_1 + n_2$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$	$n_2 - \xi_{\text{eq}}$	$0 + 2\xi_{\text{eq}}$	$0 + 3\xi_{\text{eq}}$	$n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de K_2° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$\boxed{K_2^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2(n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}})}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2(n_2 - \xi_{\text{eq}})} \frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}}}$$

3 On fait brûler du méthane dans de l'oxygène :

$$\ldots CH_{4(g)} + \ldots O_{2(g)} \longrightarrow \ldots CO_{2(g)} + \ldots H_2O_{(l)}$$

Équilibrer l'équation de la réaction. Elle peut être considérée comme totale. On introduit les réactifs de façon à consommer la moitié du dioxygène. Décrire l'état final du système.

L'équation chimique équilibrée est :

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

Soit n_0 la quantité initiale en dioxygène. Si la moitié seulement est consommée, alors que la réaction est totale, c'est que le méthane est limitant. On trouve la quantité de CH_4 à introduire initialement en dressant le tableau d'avancement pour que $n_{O_2,f} = \frac{1}{2}n_0$, c'est-à-dire $n_0 - 2\xi_{\max} = \frac{1}{2}n_0$: on obtient

$$\boxed{\xi_{\max} = \frac{1}{4}n_0} \quad \text{or} \quad n_{CH_4,0} - \xi_{\max} = 0 \quad \text{donc} \quad \boxed{n_{CH_4,0} = \frac{1}{4}n_0}$$

Équation		$CH_{4(g)}$ +	$2O_{2(g)}$ →	$CO_{2(g)}$ +	$2H_2O_{(l)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$\frac{1}{4}n_0$	n_0	0	0	$\frac{5}{4}n_0$
Interm.	ξ	$\frac{1}{4}n_0 - \xi$	$n_0 - 2\xi$	ξ	2ξ	$\frac{5}{4}n_0 - 2\xi$
Final	$\xi_f = \xi_{\max}$	0	$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{1}{4}n_0$	$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{3}{4}n_0$

☆☆ IV Coefficient de dissociation

On considère l'équilibre de l'eau en phase gazeuse :

$$2\,H_2O_{(g)} = 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

1 On se place à 400 K sous une pression constante $P = 1{,}00$ bar. Sous quelle forme se trouve l'eau ?

Pour connaître l'état de l'eau, on détermine la température en degrés pour interpréter par des connaissances élémentaires si elle est solide (glace), liquide, ou vapeur : 400 K = 127 °C, et la pression est de 1 bar, c'est-à-dire presque la pression habituelle. À cette température, l'eau est sous forme vapeur.

2 La valeur de la constante vaut $K^\circ(400\,\text{K}) = 3{,}12 \times 10^{-59}$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

La constante est extrêmement petite : $K^\circ \ll 10^{-4}$, donc la réaction est **quasi-nulle** dans ce sens : l'eau ne se dissocie pratiquement pas de cette manière et est par conséquent très stable.

3 En supposant que l'on introduit une quantité de matière n_0 d'eau pure, calculer le coefficient de dissociation de l'eau.
Rappel : le coefficient de dissociation α est égal au rapport de la quantité ayant été dissociée sur la quantité initiale.

Si on introduit de l'eau pure, on n'a pas les autres composants au départ. Soit n_0 la quantité de matière d'eau pure introduite : on dresse le tableau d'avancement :

Équation		$2H_2O_{(g)}$	= $2H_{2(g)}$	+ $O_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n_0	0	0	n_0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - 2\xi_{\text{eq}} \approx n_0$	$2\xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	$n_0 + \xi_{\text{eq}} \approx n_0$

Le coefficient de dissociation correspond à la quantité d'eau transformée sur la quantité initiale, c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}$$

On va donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière pour introduire ξ_{eq} et faire apparaître α, à l'aide de l'activité d'un gaz, de la loi de Dalton puis de la définition de la fraction molaire :

$$K^\circ = \frac{{P_{H_2,eq}}^2 P_{O_2,eq}}{{P_{H_2O,eq}}^2 P^\circ} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{{n_{H_2,eq}}^2 n_{O_2,eq}}{{n_{H_2O,eq}}^2 n_{\text{tot,gaz,eq}}} \overbrace{\frac{P}{P^\circ}}^{=1}$$

$$\Leftrightarrow K^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{n_0^3} = 4\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^3 = 4\left(\frac{\alpha}{2}\right)^3 = \frac{\alpha^3}{2}$$

$$\Leftrightarrow \alpha^3 = 2K^\circ \Leftrightarrow \boxed{\alpha = (2K^\circ)^{1/3}}$$

L'application numérique donne

$$\boxed{\alpha = 3{,}97 \times 10^{-20} \ll 1}$$

Ceci est en accord avec le très faible avancement de la réaction et valide l'hypothèse faite dans le tableau d'avancement.

Remarque TM2.1 :

Sans cette supposition, on trouve :

$$K^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{(n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2(n_0 + \xi_{\text{eq}})} \Leftrightarrow K^\circ = \underbrace{\frac{n_0^3}{n_0^3}}_{=1} \frac{4\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^3}{\left(1 - \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^2\left(1 + \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)}$$

$$\Leftrightarrow K^\circ = \frac{4\left(\frac{\alpha}{2}\right)^3}{(1-\alpha)^2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}}$$

Ce qui donne le même résultat numérique *in fine* mais est plus compliqué à résoudre.

4 À 3 000 K, toujours sous une pression de 1 bar, le coefficient de dissociation vaut $\alpha = 0{,}30$. Calculer $K^\circ(3\,000\,\text{K})$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

En prenant $\alpha = 0{,}30$, cela veut dire que 30% de l'eau se dissocie, l'eau ne serait plus stable dans ces conditions. La valeur de K° correspondante, calculée avec l'expression exacte (l'approximation $\alpha \ll 1$ n'est plus valable), est $K^\circ = 2{,}4 \times 10^{-2}$: la réaction n'est plus quasi-nulle.