EX 1 : CCINP PC

A.1.10 a. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de T provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique. Or la réaction est exothermique, donc travailler à haute T baisse le rendement. Ce **n'est donc pas pour des raisons thermodynamiques** que les industriels travaillent à T élevée**. C'est donc pour des raisons cinétiques** : une température élevée est choisie pour accélérer la réaction.

b. On étudie l'équilibre : $CH_3CH{=}CH_2(g) + CO(g) + H_2(g) = C_4H_8O(g)$:

Seul Q dépend de P ou de n_{tot}^{gaz}, K ne dépendant que de T ⇒ $K_I=K_F$

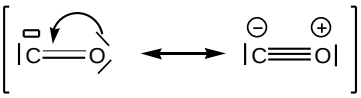
$$EtQ_r = \frac{n_{C_4H_8O}\times(n_{tot}^{gaz})^2}{n_{C_3H_6}\times n_{CO}\times n_{H_2}}\left(\frac{P^o}{P}\right)^2 \qquad Q_r = \frac{n_{C_4H_8O}}{n_{C_3H_6}\times n_{CO}\times n_{H_2}}\left(\frac{P^oV}{RT}\right)^2$$

On part d'un système à l'équilibre ⇒ $A_I=RTlnK_I/Q_I = 0$ ⇒ $K_I=\mathbf{K_F=Q_I}$

Trouvons le signe de $\Delta rG_F=RTlnQ_F/K_F=RTlnQ_F/Q_I$.

- Si P ↗ alors Q ↘ donc $Q_F< Q_I$ ⇒ $\Delta rG_F<0$ ⇒ évolution dans le sens direct ⇒ il vaut mieux **travailler à haute pression**.
- Si on introduit un gaz inerte n_{tot}^{gaz}↗ alors Q ➔ : Q n'évolue pas à T et V constant car la 2nde expression de Qr est plus adaptée donc $Q_F= Q_I$ ⇒ $\Delta rG_F=\Delta rG_I= 0$ ⇒ PAS d'évolution ⇒ On peut **travailler avec ou sans gaz inerte**.

A.1.11 La forme mésomère la plus probable fait apparaitre une charge partielle + sur l'oxygène, ce qui est contraire au principe d'électronégativité : charge – sur l'atome le plus électronégatif.



A.1.12 $CH_3CH{=}CH_2(g) + CO(g) + H_2(g) = C_4H_8O(g)$

	$CH_3CH{=}CH_2(g)$ +	$CO(g)$ +	$H_2(g)$ =	$C_4H_8O(g)$	N_{tot}^{gaz}
EI	300	100	100	0	500
EF	300 -ξ	100 - ξ	100 - ξ	ξ	500 - 2ξ
EF pour A1.13)	240	40	40	60	380

	point I du diagramme
Variables intensives	6 : T, P, $P(C_3H_6)$, P(CO), $P(H_2)$, et $P(C_4H_8O)$
Contraintes physiques	1 : $P = P(C_3H_6) + P(CO) + P(H_2) + P(C_4H_8O)$
Equilibres et contraintes chimiques	1 : $K= P(C_3H_6)/(P(CO) \times P(H_2) \times P(C_4H_8O))$
Contraintes supplémentaires	T= 550 K P=30 bar D'après le tableau d'avancement : $P(CO)=P(H_2)$ Et plus difficile !!! $n(C_3H_6)=300-\xi = 3(100 – \xi) + 2\xi$ □**$P(C_3H_6)=3\times P(CO) + 2\times P(C_3H_8O)$** Soient 4 contraintes supplémentaires
Nbre de degrés de liberté	6 – 1 – 1 – 4 = 0 Si vous arrivez à trouver la solution d'un exercice c'est que nécessairement l'expérimentateur avait fixé le maximum de degré de liberté et donc que vous n'en avez plus… Vous devez donc trouver v'=0

A.1.13. D'après l'énoncé ξ=60 mol, on peut remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

A l'équilibre **:** $\mathbf{K^o = Q_{req} = \frac{60\times380^2}{240\times40^2}\left(\frac{1}{30}\right)^2 = 2,5.10^{-2}}$

$\Delta rG° = -RTlnK° =$ **16.9 kJ.mol^{-1}.**

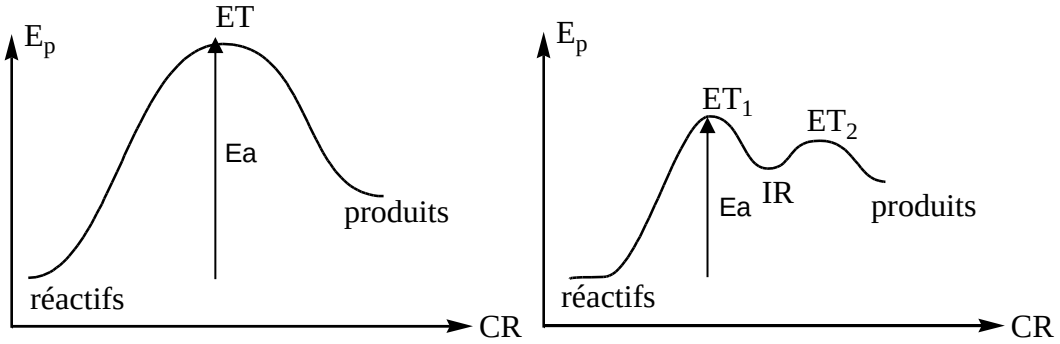
A.1.14 a. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction comme indépendantes de la température, sur tout intervalle de température raisonnable où n'intervient aucun changement d'état des constituants.

b. $$\mathbf{\Delta_r S^o = \frac{1}{T}(\Delta_r H^o - \Delta_r G^o) = -303\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

On trouve $\Delta_r S^o < 0$ ce qui est cohérent avec la **diminution du nombre de moles gazeuses et donc du désordre** du système lors de la transformation.

A.1.15 a. Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel.

b. Profil énergétique d'une réaction endothermique :



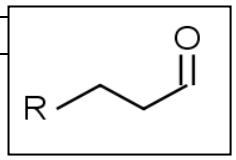
Sans catalyseur avec catalyseur

Le catalyseur permet donc d'abaisser la barrière d'énergie potentielle.

Rmq : Les réactifs et les produits gardent la même énergie. La réaction étant endothermique, les produits sont moins stables que les réactifs.

c. En catalyse homogène, il est difficile de récupérer le catalyseur qui est soluble dans le milieu réactionnel.

Ex 2 : CCINP



Q1. Nature des espèces : **T** : R-CH=CH_2 ; **U** : CO ; **V** = H_2 ; **W**: R-CH_2CH_2-COH (aldéhyde).

Equation-bilan : R-CH=CH_2 + CO + H_2 → R-CH_2CH_2-COH

Q2.

complexe	**M**	**N**	**P**	**Q**	**R**	**S**
Ligand	CO + 2 PPh_3 + H^-	CO + 2 PPh_3 + alcène + H^-	CO + 2 PPh_3 + $RCH_2CH_2^-$	2CO + 2 PPh_3 + $RCH_2CH_2^-$	CO + 2 PPh_3 + $RCH_2CH_2CO^-$	CO + 2 PPh_3 + $RCH_2CH_2CO^-$ + 2 H^-
No(Rh)	**+I**	**+I**	**+I**	**+I**	**+I**	**+III**

Rh : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$: **[Kr]$5s^2 4d^7$**

Rh(+I) : [Kr]$5s^1 4d^7$

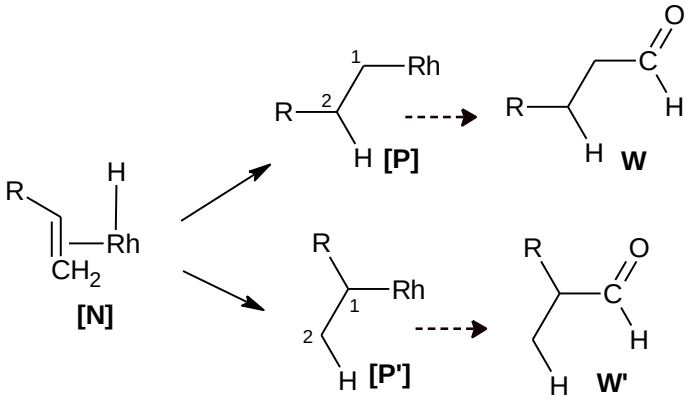
Rh(+III) : [Kr]$5s^0 4d^6$

Aucune stabilité particulière car aucune couche pleine ou demi-pleine.

Q3.

étape	**M→N**	**N→P**	**P→Q**	**Q→R**	**R→S**	**S→M**
Nom	**Complexation**	**Insertion 1,2**	**Complexation**	**Insertion1,1**	**AO**	**ER**

Q4. Dans l'étape N→P, l'insertion de R-CH=CH_2 dans la liaison Rh-H peut se passer différemment et on peut obtenir [M]-CHR-CH_3 où [M] représente le rhodium et les autres ligands du complexe P.



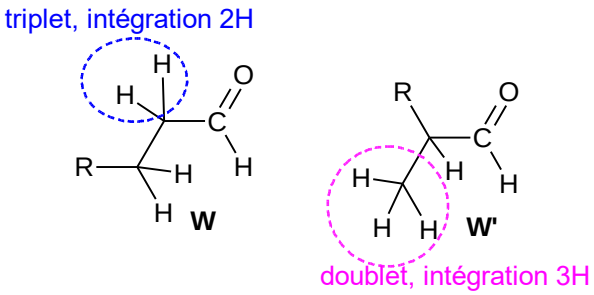
Il s'agit bien d'un isomère de chaîne ramifié de W.

Puisque W' est formé en faible quantité, on peut en conclure que la **régiosélectivité** est plutôt bonne pour ce procédé.

Les spectres RMN ^{1}H seront différents pour W et W'. On peut **notamment** repérer les signaux suivants :

- sur le spectre de W : un **triplet d'intégration 2H**, assez déblindé correspondant aux deux protons équivalents portés par l'atome de carbone en α de C=O (ils sont couplés avec les deux protons équivalents de l'atome de carbone en β de C=O) si on néglige le couplage avec le proton aldéhydique (sinon ; triplet dédoublé)

- sur le spectre de W' : un **doublet d'intégration 3H**, peu déblindé, correspondant au groupe $-CH_3$ (les 3 protons sont couplés avec le proton de l'atome de carbone porteur du groupe R.



La spectroscopie RMN^{1}H permet donc de distinguer les produits isomères.

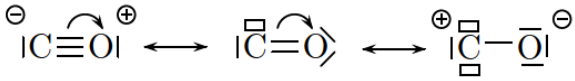
Q5. Economie d'atome$= \frac{M(produit\ désiré)}{\sum_i M(produit\ i)} \times 100 = \frac{M(produit\ désiré)}{\sum_j M(réactif\ j)} \times 100 =$ **100%**

Car il n'y a aucun sous-produit : tous les atomes investis dans les réactifs se retrouvent dans les produit.

De plus sans sous-produit, cela évite de passer par une étape de séparation.

Ex 3 : X-ENS

1) On peut proposer 3 formules mésomères pertinentes pour le monoxyde de carbone :

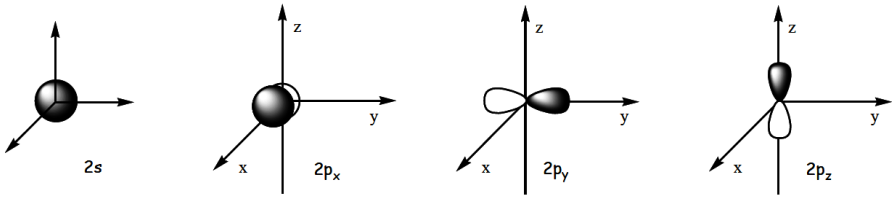


La première est la plus représentative car c'est la seule qui respecte la règle de l'octet pour les deux atomes.

2) Les configurations électroniques des deux atomes sont :

C (Z = 6) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^2}$ O (Z = 8) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^4}$

Seules les orbitales de valence **2s** et **2p**, qui sont les plus hautes en énergie, sont impliquées dans la liaison.



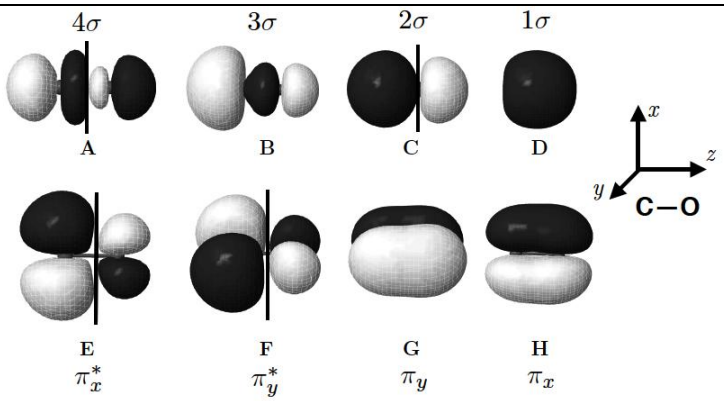
3) Globalement, l'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans la deuxième période, donc l'oxygène est plus électronégatif que le carbone.

Les énergies des orbitales atomiques de l'oxygène sont donc plus basses (plus négatives) que celles du carbone.

4) Par rapport à l'axe *z* de la liaison, les orbitales σ sont symétriques et les orbitales π sont anti-symétriques.

Les orbitales antiliantes présentent un plan nodal (*xy*) perpendiculaire à l'axe *z* de la liaison et situé entre les deux atomes C et O (ligne noire verticale sur le schéma ci-dessous).

On identifie 4 orbitales liantes : 1σ, 3σ, π_x et π_y et 4 orbitales antiliantes : 2σ, 4σ, π_x* et π_y*.



5) CO possède 10 électrons de valence donc sa configuration électronique est : **$(1\sigma)^2$ $(2\sigma)^2$ $(\pi_x)^2$ $(\pi_y)^2$ $(3\sigma)^2$**.

6) L'ordre de liaison de la molécule de monoxyde de carbone CO à l'état fondamental est alors :

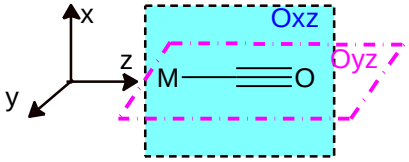
OL =i = 1/2 (8 – 2) = **3** , en accord avec la première formule mésomère proposée.

7) On peut remarquer que l'orbitale **3σ** est l'orbitale haute occupée (HO) de CO. Elle a une énergie assez élevée (- 13,12 eV) et elle est très **faiblement liante**, **pratiquement non liante car la densité électronique entre les deux atomes est faible**, celle-ci étant principalement localisée sur le carbone du côté opposé à la liaison. Cela permet de prévoir une réactivité nucléophile développée sur le C, de type doublet non liant en Lewis.

8) Contrairement aux autres orbitales occupées, **l'orbitale 3σ étant particulièrement dissymétrique** en terme de répartition électronique, on peut prévoir un faible excédent de densité électronique sur le carbone qui est polarisé négativement. Il en résulte un faible moment dipolaire orienté de C (δ-) vers O (δ+).

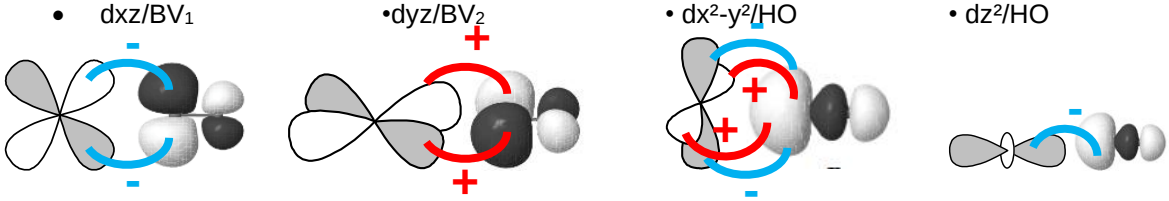
9) CO va interagir avec le métal en mettant en jeu ses orbitales frontalières, la HO 3σ et les BV π_x* et π_y* qui sont toutes développées principalement sur le carbone. La première interaction de type nucléophile mettra en jeu l'orbitale 3σ.

10) Les plans Oxz et Oyz sont plans de symétrie



OM/OA \ Plans	dxz	dyz	dxy	dx^2-y^2	dz^2	HO(CO)	BV_1(CO)	BV_2(CO)
Oxz	S	A	A	S	S	S	S	A
Oyz	A	S	A	S	S	S	A	S

- dxz/BV_1
- dyz/BV_2
- dx^2-y^2/HO
- dz^2/HO

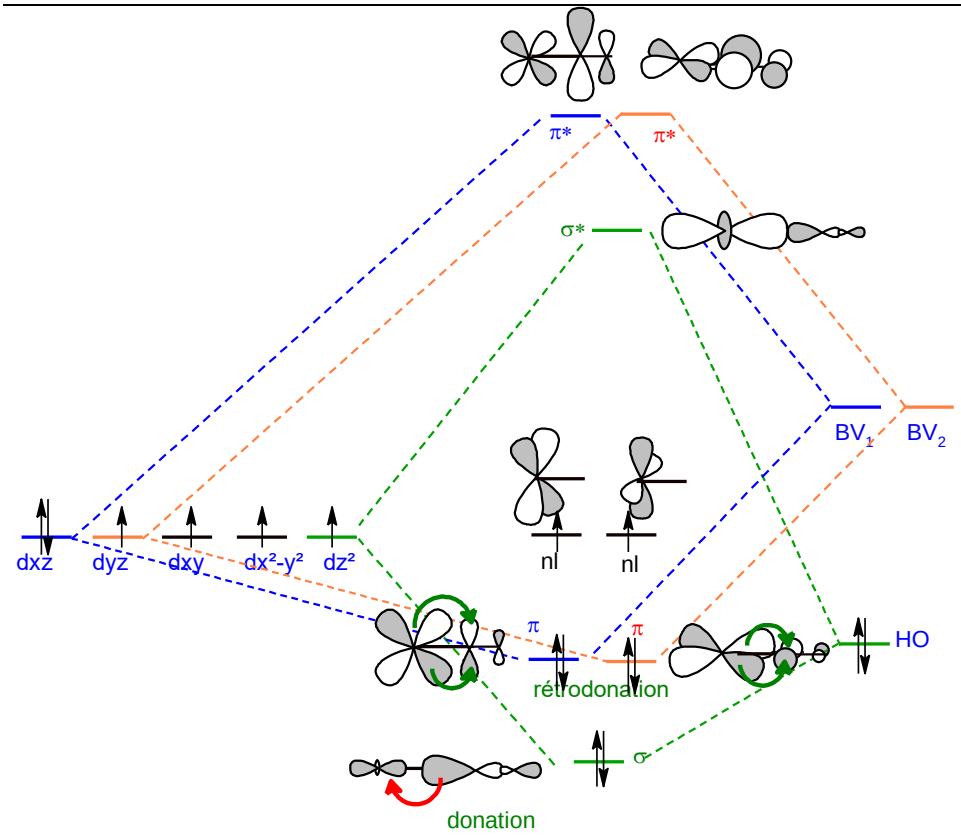


S≠0 S≠0 S=0 S≠0

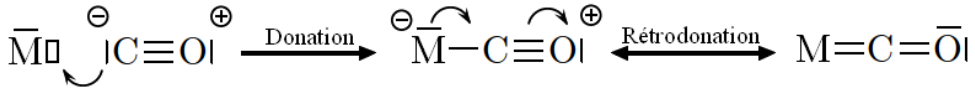
Finalement on considère les 3 interactions à 2 orbitales suivantes :

- dz^2/HO recouvrement axial ⇒ σ : CO est un **ligand σ-donneur**
- xz/BV_1 : recouvrement latéral ⇒ π •dyz/BV_2 recouvrement latéral ⇒ π

CO est un **ligand π-accepteur**



11) La rétrodonation a pour conséquence de **renforcer la liaison MC** car la liaison MC devient double (1 σ + 1 π) et **d'affaiblir la liaison CO** car le transfert électronique peuple la π*(CO). On peut proposer une interprétation avec le modèle de Lewis :



12) En mécanique classique, on utilise le modèle de **l'oscillateur harmonique** pour décrire l'énergie de la liaison entre deux atomes en fonction de l'élongation. On assimile les deux atomes à des petites masses m_1 et m_2 reliées par un ressort de constante de raideur k.

13) Ce modèle permet de relier le nombre d'onde $\bar{\sigma}$ à la constante de raideur k et à la masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ par la loi de Hooke : $\bar{\sigma} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

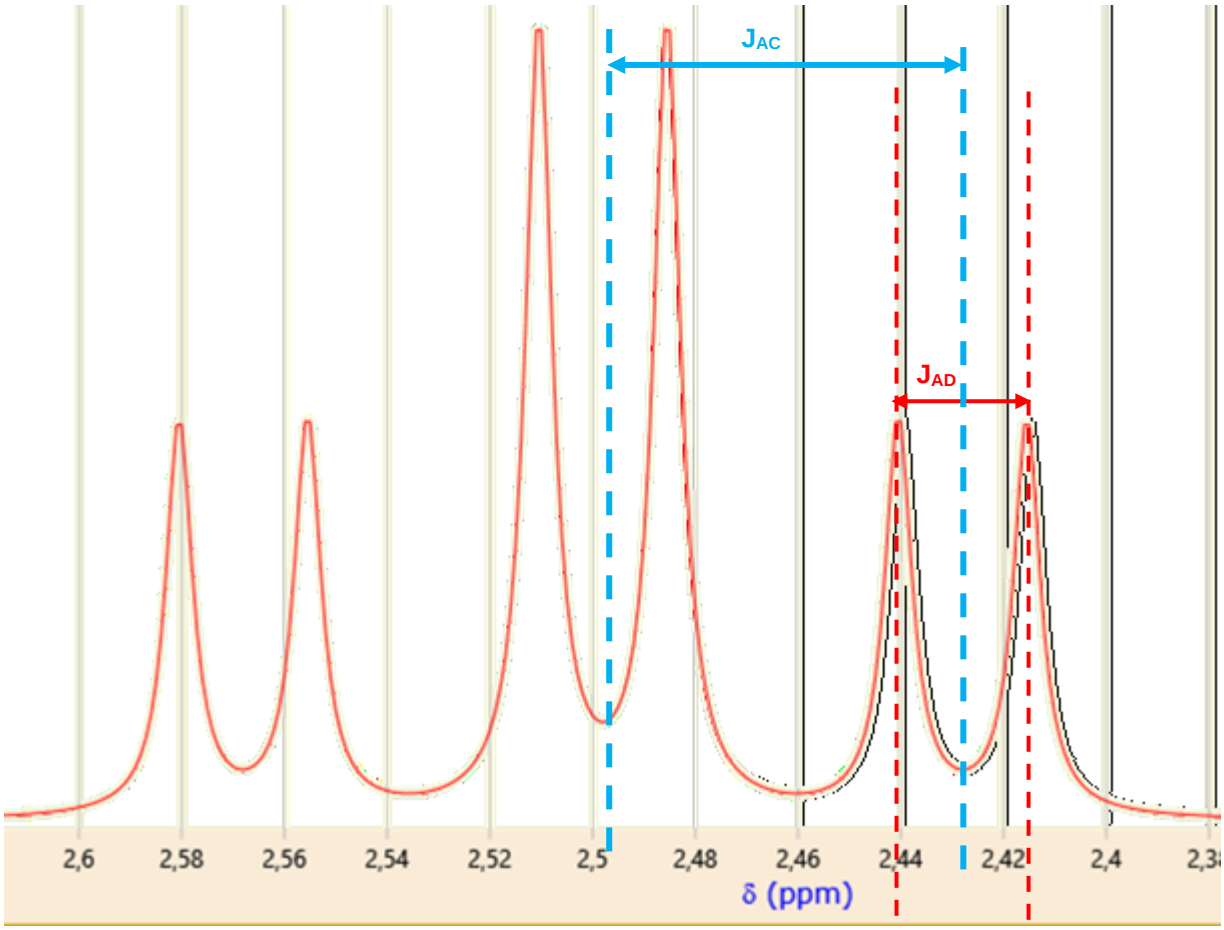
14) On constate que lorsqu'on passe du complexe du fer à celui du titane, le nombre d'onde de la liaison CO diminue régulièrement. Or si la force de la liaison CO diminue c'est que l'effet de **rétrodonation augmente** car il contribue à diminuer l'indice de liaison C-O du CO complexé, donc la valeur de k.

Ex 4 :

$n_i = \frac{3\times2+2-6}{2} = 1$

	H	δ(ppm)	I	m	H voisins	Structure
a)	H^A	1,4	3	t	$2H^B$	$CH_3^A-CH_2^B-C(=O)-O-H^C$
	H^B	2,5	2	q	$3H^A$	
	H^C	11 ⇒ AC	1	s	∅	
b)	H^A	2,4	3	s	∅	$CH_3^A-C(=O)-CH_2^C-OH^B$
	H^B	3,2	1	s	∅	
	H^C	4,6	2	s	∅	
c)	H^A	2,5	2	td	$2H^C+1H^D$	$H_2^C-H_2^A-C(=O)-H^D$, OH^B
	H^B	3,2	1	s	∅	
	H^C	3,6	2	t	$2H^A$	
	H^D	9,5 ⇒ al	1	t	$2H^A$	

2/



On rappelle que $J = \frac{\Delta\delta \times \nu_0}{10^6}$

$J_{AC} \approx = \frac{(2.496 - 2.428)\times 100.10^6}{10^6} = 69\ Hz$ $\qquad$ $J_{AD} \approx = \frac{(2.441 - 2.416)\times 100.10^6}{10^6} = 25 Hz$

Alors **J_{AC} ≈ 6.9 Hz** **et** **J_{AD} ≈ 2.5 Hz**

Ex 5 : G2E

2.1. 7 inconnues : T, P, x($CoCO_3$), x(CoO), P(CO_2), x(C), P(CO)

4 contraintes physiques : x($CoCO_3$) = x(CoO) = x(C) = 1 et P(CO_2)+ P(CO)=P

2 contraintes chimiques : K_1=P(CO_2)/P° et K_2=P(CO)²/P(CO_2)

d'où **v = 1**

Le système est monovariant. L'expérimentateur ne peut fixer qu'un paramètre intensif pour définir un état d'équilibre.

Rmq: les 2 conditions d'équilibre sont compatibles et peuvent donc être réalisées simultanément : On peut donc penser que les équilibres sont simultanés.

2.2. En utilisant l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$

$(1)\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(CoO_{(s)}) + \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(CoCO_{3(s)}) = -238 - 393 + 710 = \underline{79kJ.mol^{-1}}$

$\Delta_r S_1^0 = S^0(CoO_{(s)}) + S^0(CO_{2(g)}) - S^0(CoCO_{3(s)})$ $\underline{\Delta_r S_1^0} = 53 + 213 - 132 = \underline{134J.mol^{-1}.K^{-1}}$

d'où : $(1)\underline{\boldsymbol{\Delta_r G_1^0 = (79.10^3 - 134T)}}$J.mol^{-1}, avec T en K

de même : $(2)\Delta_r H_2^0 = 2\Delta_f H^0(CO_{(s)}) - \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(C_{(s)})$ =$\underline{173kJ.mol^{-1}}$

$\Delta_r S_2^0 = 2S^0(CO_{(s)}) - S^0(CO_{2(g)}) - S^0(C_{(s)}) = \underline{175{,}3kJ.mol^{-1}.K^{-1}}$

d'où : $(2)\underline{\boldsymbol{\Delta_r G_2^0 = (173.10^3 - 175{,}3T)}}$ J.mol^{-1}, avec T en K

2.3. Lorsque les deux équilibres sont réalisés $\Delta_r G$ = 0, soit :

$(1)\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT\ ln\ Q_1 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 + RT\ ln\frac{p(CO_2)}{p^0} = 0$

$T = \frac{\Delta_r H_1^0}{\Delta_r S_1^0 - R\ ln\frac{p(CO_2)}{p^0}}$ $\qquad$ $\underline{AN}: \underline{T} = \frac{79.10^3}{134 - 8{,}31\ ln\ 5} = \underline{655K}$

Autre dem : K_1=Q_{eq1}=5=exp(-ΔrG°$_1$(T)/RT) □ T=655 K

$(2)\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 + RT\,ln\,Q_2 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 + RT\,ln\frac{p(CO)^2}{p(CO_2)p^0} = 0$

$p(CO) = \left(p(CO_2)p^0 e^{-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}}\right)^{\frac{1}{2}}$ $\underline{AN}: \underline{p(CO)} = \left(5e^{-\frac{173.10^3-175,3\times655}{8,31\times655}}\right)^{\frac{1}{2}} = \underline{1,07.10^{-2}bar}$

Autre dem : P(CO)=$\sqrt{K_2(T)P(CO_2)P°}$ et K_2(655K)=2.29 10^{-5} □ P(CO)=0.0107 bar.

2.4. (1) $K_1^0 = e^{-\frac{\Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0}{RT}}$ $\underline{K_1^0} = e^{-\frac{79.10^3-700\times134}{8,31\times700}} = \underline{12,7}$ ($\Delta rG°_1$(700K)=-14.8 kJ.mol^{-1})

(2) $K_2^0 = e^{-\frac{\Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0}{RT}}$ $\underline{K_2^0} = e^{-\frac{173.10^3-700\times175,3}{8,31\times700}} = \underline{1,76.10^{-4}}$ ($\Delta rG°_2$(700K)=50.29 kJ.mol^{-1})

A l'équilibre (1) : $\frac{p(CO_2)}{p^0} = K_1^0$, d'où : $p(CO_2) = K_1^0 p^0$

A l'équilibre (2) : $\frac{p(CO)^2}{p^0 p(CO_2)} = K_2^0$, d'où : $p(CO) = \sqrt{K_2^0 p^0 p(CO_2)}$

$\underline{AN}: \underline{p(CO_2) = 12,7bar p(CO)} = \sqrt{1,76.10^{-4} \times 12,7} = \underline{4,7.10^{-2}bar}$

2.5. Le tableau d'avancement, réalisé pour les deux équilibres simultanément, est le suivant (ξ_1^{eq} et ξ_2^{eq} sont les avancements à l'équilibre respectivement de (1) et (2))

	$CoCO_{3(s)}$	$CoO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$
EI	n_1	0	0	n_2	0
Av 1	$-\xi_{1eq}$	$+\xi_{1eq}$	$+\xi_{1eq}$	0	0
Av 2	0	0	$-\xi_{2eq}$	$-\xi_{2eq}$	$2\xi_{2eq}$
EFeq	$n_1 - \xi_{1eq}$	ξ_{1eq}	$\xi_{1eq} - \xi_{2eq}$	$n_2 - \xi_{2eq}$	$2\xi_{2eq}$

Pour que les deux équilibres soient établis, il faut que les pressions partielles en CO et CO_2 soient égales à celles déterminées en 2.4. et qu'il reste les solides $CoCO_{3(s)}$ et $C_{(s)}$.

Pour qu'il reste $CoCO_{3(s)}$ et $C_{(s)}$, il faut que : $n_1 - \xi_1^{eq} \geq 0$ et $n_2 - \xi_2^{eq} \geq 0$, c'est-à-dire $\boldsymbol{n_1 \geq \xi_1^{eq} et n_2 \geq \xi_2^{eq}}$

Les valeurs minimales de n_1 et n_2 sont donc les valeurs des avancements à l'équilibre.

Or, à l'équilibre :

$p(CO) = (2\xi_2^{eq})\frac{RT}{V}$ $p(CO_2) = (\xi_1^{eq} - \xi_2^{eq})\frac{RT}{V}$

d'où : $\xi_2^{eq} = \frac{p(CO)V}{2RT}$ $\xi_1^{eq} = \xi_2^{eq} + \frac{p(CO_2)V}{RT}$

$\underline{AN}: \underline{\xi_2^{eq}} = \frac{4,7.10^3\times10.10^{-3}}{2\times8,31\times700} = \underline{4,04.10^{-3}mol}$ $\underline{\xi_1^{eq}} = 4,04.10^{-3} + \frac{12,7.10^5\times10.10^{-3}}{2\times8,31\times700} = \underline{1,10mol}$

Il faut donc que $n_1 \geq 1.10$ mol et $n_2 \geq 4.04\ 10^{-3}$mol

2.6. Le système est monovariant. Le paramètre intensif T étant fixé, la modification d'un autre paramètre intensif entraîne une rupture d'équilibre

- L'introduction de $C_{(s)}$ ne modifie aucun paramètre intensif et n'entraîne ni déplacement ni rupture d'équilibre.
- L'introduction de CO_2 à T et V constant modifie le paramètre pression partielle en CO_2.

□ v' = -1 □il y a au moins 1 des équilibres qui sera rompu.

On voit que Q_1 va augmenter et Q_2 va diminuer provoquant un déplacement de (1) dans le sens indirect et de (2) dans le sens direct.

En effet $\Delta rG_{1F}=RTlnQ_{1F}/K_{1F} = RTln(Q_{1F}/Q_{1I}) > 0$ et $\Delta rG_{2F}=RTlnQ_{2F}/K_{2F} = RTln(Q_{2F}/Q_{2I}) < 0$, et comme T ne change pas $K_{1F}=K_{1I}=Q_{1I}$, idem pour 2.

On a donc 3 possibilités (n'ayant pas les valeurs numériques de n_1, n_2 et $n(CO_2)$ ajouté) :

- rupture de l'équilibre (1) dans le sens indirect avec consommation totale de CoO et déplacement de l'équilibre (2) dans le sens direct
- rupture de l'équilibre (2) dans le sens direct avec consommation totale de C et déplacement de l'équilibre (1) dans le sens indirect
- ruptures des 2 équilibres avec consommation totale CoO et de C.

3. 3 possibilités :
   - n est trop faible $n<n_{min}$, l'eq (1) ne peut être atteint
   - n est correct, l'eq (1) est atteint et $P(CO_2)=p°K_1$ est donc fixé
   - n est trop grand : $n>_{nmax}$ et tout CoO est consommé : rupture d'équilibre

Trouvons les conditions d'équilibre cad n_{min} et n_{max}, sachant que K_1(700K)=12.7=$P(CO_2)/P°$

DM 5 correction

	$CoCO_3$	=	CoO	+	CO_2
EI	0		1		n
EF	ξ		1-ξ		n-ξ

Ici $\xi \geq 0$ et il n'y a pas rupture d'équilibre tant que $\xi \leq 1$

Calculons $n(CO_2)_{eq}=P(CO_2)_{eq}V/RT = 12.7\times10^5\times10.0\times10^{-3}/(8.31\times700)=2.18$ mol.

On est donc à l'équilibre tant que $n(CO_2)_{eq} = n-\xi =2.18$ mol

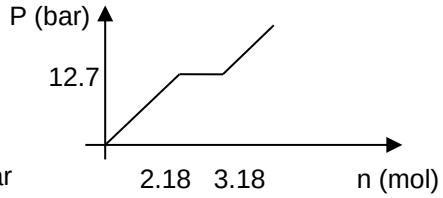
Et $0 \leq \xi \leq 1$ □ $0\leq n-2.18 \leq 1$ □ $2.18\leq n \leq3.18$

- tant que $n < 2.18$ mol

l'équilibre ne peut être atteint et $P(CO_2)=nRT/V = 5.82\ 10^5n$ Pa = 5.82n bar

- tant que $2.18 \leq n \leq 3.18$ mol

l'équilibre est atteint et $P(CO_2)=P(CO_2)_{eq}=12.7$ bar

- tant que $n > 3.18$ mol

l'équilibre est rompu et $\xi = \xi_{max}=1$mol □ $n(CO_2)=n-1$ □ $P(CO_2)=5.82(n-1)$ bar