Correction

Équilibre chimique

Composition finale d'un système

Exercice 1 : Équilibre en solution aqueuse

1 | 1

- *Transformation en solution ;*
- *Sens d'évolution ;*
- *Composition à l'équilibre.*

1 En assimilant activité et concentration, le quotient réactionnel à l'état initial vaut

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

La réaction va donc avoir lieu **dans le sens direct**.

Effectuons maintenant un bilan de matière. Comme toutes les espèces chimiques sont en solution, on peut le faire directement en termes de concentration.

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
état initial	c		c		0		0
état d'équilibre	$c - x_{éq}$		$c - x_{éq}$		$x_{éq}$		$x_{éq}$

À l'équilibre, en vertu de la loi d'action des masses,

$$Q_{r,éq} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}\,[HF]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}\,[F^-]_{éq}} = \frac{x_{éq}^2}{(c - x_{éq})^2} = K^\circ$$

ce qui donne

$$\frac{x_{éq}}{c - x_{éq}} = \sqrt{K^\circ} \quad \text{soit} \quad x_{éq} = \sqrt{K^\circ}\,(c - x_{éq}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{x_{éq} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}\,c = 1{,}4 \cdot 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

On note que $x_{éq} > 0$, ce qui confirme que la réaction se fait dans le sens direct (et comme $x_{éq} < x_{max} = c$, la réaction est bien équilibrée ... mais le réactif limitant étant un soluté, il ne pouvait en être autrement).

2 En assimilant activité et concentration, le quotient réactionnel à l'état initial vaut

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

La réaction va donc avoir lieu **dans le sens inverse**.

Effectuons maintenant un bilan de matière :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
état initial	c		c		c		c
état d'équilibre	$c - x_{éq}$		$c - x_{éq}$		$c + x_{éq}$		$c + x_{éq}$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

À l'équilibre, en vertu de la loi d'action des masses,

$$Q_{\mathrm{r,éq}} = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]_{\mathrm{éq}}\,[\mathrm{HF}]_{\mathrm{éq}}}{[\mathrm{CH_3COOH}]_{\mathrm{éq}}\,[\mathrm{F^-}]_{\mathrm{éq}}} = \frac{(c + x_{\mathrm{éq}})^2}{(c - x_{\mathrm{éq}})^2} = K^\circ$$

ce qui donne

$$\frac{c + x_{\mathrm{éq}}}{c - x_{\mathrm{éq}}} = \sqrt{K^\circ} \qquad \text{soit} \qquad c + x_{\mathrm{éq}} = \sqrt{K^\circ}\,(c - x_{\mathrm{éq}}) \qquad \text{d'où} \qquad \left(1 + \sqrt{K^\circ}\right) x_{\mathrm{éq}} = c\left(\sqrt{K^\circ} - 1\right)$$

et enfin

$$\boxed{x_{\mathrm{éq}} = \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{\sqrt{K^\circ} + 1}\,c = -7{,}3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$$

On note que $x_{\mathrm{éq}} < 0$, ce qui confirme que la réaction se fait dans le sens inverse (et comme $\left|x_{\mathrm{éq}}\right| < c$, la réaction est bien équilibrée ... mais le réactif limitant étant un soluté, il ne pouvait en être autrement).

Exercice 2 : Transport du méthane

1 | 1 |

- *Transformation hétérogène ;*
- *Composition à l'équilibre ;*
- *Approximation de transformation peu déplacée.*

1 D'après un bilan de matière,

$$n_{\mathrm{gaz,f}} = n_{\mathrm{CH_4,f}} + n_{\mathrm{H_2,f}} = (n - \xi_{\mathrm{f}}) + 2\xi_{\mathrm{f}} = n + \xi_{\mathrm{f}}$$

2 Grâce au bilan de matière,

$$p_{\mathrm{CH_4}} = \frac{n_{\mathrm{CH_4,f}}}{n_{\mathrm{gaz,f}}}P = \frac{n - \xi_{\mathrm{f}}}{n + \xi_{\mathrm{f}}}P = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}P \qquad \text{et} \qquad p_{\mathrm{H_2}} = \frac{n_{\mathrm{H_2,f}}}{n_{\mathrm{gaz,f}}}P = \frac{2\xi_{\mathrm{f}}}{n + \xi_{\mathrm{f}}}P = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}P$$

> *Autre méthode (plus longue) : passer par la loi des GP, mais attention, c'est la pression qui est constante et pas le volume, donc appliquer la loi des GP dans l'état initial ne donne rien d'intéressant car $V_i \neq V_f$*

3 Compte tenu de la valeur de $K^\circ \ll 1$, on peut supposer la réaction très peu déplacée et approximer

$$p_{\mathrm{CH_4}} \simeq P \qquad \text{et} \qquad p_{\mathrm{H_2}} \simeq 2\alpha\,P$$

D'après la loi d'action des masses,

$$K^\circ = \frac{1 \times \left(\dfrac{p_{\mathrm{H_2}}}{p^\circ}\right)^2}{\dfrac{p_{\mathrm{CH_4}}}{p^\circ}} = \frac{4\alpha^2\,P}{p^\circ}$$

d'où on déduit

$$\boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K^\circ p^\circ}{4P}} = 2 \cdot 10^{-6}\,.}$$

On vérifie la cohérence du résultat avec l'approximation. Du point de vue industriel, on récupère la quasi-totalité du méthane en sortie du gazoduc, ce qui est bien évidemment souhaitable.

4 D'après le bilan de matière,

$$n_{\mathrm{C}} = \xi_{\mathrm{f}} = \alpha n$$

Une masse $m_{\mathrm{CH_4}} = 1 \cdot 10^6\,\mathrm{g}$ correspond à $n = \dfrac{m_{\mathrm{CH_4}}}{M_{\mathrm{CH_4}}} = 6{,}2 \cdot 10^4\,\mathrm{mol}$, et donne donc

$$n_{\mathrm{C}} = 0{,}12\,\mathrm{mol} \qquad \text{soit} \qquad m_{\mathrm{C}} = 1{,}4\,\mathrm{g}\,.$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 3 : Pentachlorure de phosophore

2 | 2 |

- *Composition à l'équilibre ;*
- *Transformation en phase gazeuse.*

1 L'équation de réaction s'écrit

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

> *La formule des espèces chimiques mises en jeu se trouve à partir de leur nom ! Il ne faut pas oublier de préciser les états physiques dans l'équation bilan.*
>
> *L'énoncé indique qu'il s'agit d'un équilibre, autorisant le symbole $\rightleftharpoons$. Si rien n'était précisé, il aurait fallu se contenter du symbole =.*

On ajoute au tableau d'avancement une colonne pour la quantité totale de gaz :

	PCl_5	=	PCl_3	+	Cl_2	n_{gaz}
état initial	n_0		0		0	n_0
état quelconque	$n_0 - \xi$		ξ		ξ	$n_0 + \xi$
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{éq}$		$\xi_{éq}$		$\xi_{éq}$	$n_0 + \xi_{éq}$

2 Déterminons d'abord la pression totale P_{tot} dans l'enceinte. D'après la question précédente, la quantité de matière totale de gaz est égale à $n_0 + \xi$, d'où

$$P_{tot} = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V}\,.$$

La pression initiale vaut quant à elle

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

On en déduit

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_0}{n_0} \qquad \text{d'où} \qquad P_{tot} = \frac{n_0 + \xi}{n_0} P_0$$

Ainsi,

$$p_{PCl_5} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi} P_{tot} = \frac{n_0 - \xi}{\cancel{n_0 + \xi}} \frac{\cancel{n_0 + \xi}}{n_0} P_0 \qquad \text{soit} \qquad \boxed{p_{PCl_5} = \frac{n_0 - \xi}{n_0} P_0 = \left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) P_0}$$

et de même

$$\boxed{p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{\xi}{n_0} P_0\,.}$$

3 Le coefficient de dissociation représente **la proportion de réactif ayant effectivement réagi**. On peut également remarquer qu'il s'identifie au **taux d'avancement** de la transformation. D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{p_{PCl_3,éq} \times p_{Cl_2,éq}}{p_{PCl_5,éq} \times p^\circ} = K^\circ\,.$$

Remarquons que l'écriture des pressions partielles à la question précédente permet de faire directement apparaître le coefficient de dissociation. La loi d'action des masses s'écrit alors

$$\frac{\alpha^2 P_0^{\,2}}{(1-\alpha) P_0\, p^\circ} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{P_0}{p^\circ} = K^\circ$$

> *Attention, bien qu'elles s'écrivent toutes les deux « P zéro », il n'est pas question de simplifier la pression initiale et la pression standard de référence !*

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

On en déduit une équation du second degré portant sur α,

$$\frac{P_0}{p^\circ}\,\alpha^2 + K^\circ\,\alpha - K^\circ = 0$$

Cette équation admet deux solutions, mais comme $0 \leq \alpha \leq 1$, seule celle avec le signe + est pertinente. Ainsi,

$$\boxed{\alpha = \frac{-K^\circ + \sqrt{K^{\circ\,2} + 4\frac{P_0}{p^\circ}\,K^\circ}}{2\frac{P_0}{p^\circ}} = 0{,}59}$$

où la résolution numérique demande de calculer la pression intiale $P_0 = 9{,}4\,\text{bar}$ à l'aide de la loi des gaz parfaits.

4 La pression totale régnant dans le réacteur à l'équilibre est la somme des pressions partielles à l'équilibre. On déduit de la question 2 et de la définition de α

$$\boxed{P_{\text{éq}} = (1+\alpha)\,P_0 = 15{,}0\,\text{bar}\,.}$$

Exercice 4 : Combustion du soufre

2 | 2 |

- *Transformation hétérogène ;*
- *Composition à l'équilibre ;*
- *Approximation de transformation quasi-totale.*

1 Quantité de matière initiale de soufre solide :

$$\boxed{n_{\text{S}}(0) = \frac{m}{M_{\text{S}}} = 9{,}4\,\text{mmol}\,.}$$

Pour calculer les quantités de matière de chacun des gaz, on commence par calculer la quantité de matière totale en gaz avec la loi des gaz parfaits et on utilise ensuite les fractions molaires données pour calculer la quantité de matière de chaque gaz. Ainsi, d'après la loi des gaz parfaits,

$$n_{\text{gaz}}(0) = \frac{PV}{RT} = \frac{1{,}0\cdot 10^5 \times 1{,}0\cdot 10^{-3}}{8{,}3\times(273+25)} = 40\,\text{mmol}$$

> ***Attention !*** *aux unités avec la loi des gaz parfaits : pression en Pa et volume en m^3.*

On en déduit alors

$$\boxed{n_{\text{O}_2}(0) = x_{\text{O}_2}\,n_{\text{gaz}}(0) = 8{,}1\,\text{mmol} \qquad \text{et} \qquad n_{\text{N}_2}(0) = x_{\text{N}_2}\,n_{\text{gaz}}(0) = 32\,\text{mmol}\,.}$$

2 La réaction a lieu en milieu hétérogène (présence de solide et de gaz) : le tableau d'avancement doit impérativement être construit en quantité de matière. Comme souvent, ajouter une colonne supplémentaire pour la quantité de matière totale de gaz est une bonne idée, sans oublier d'y inclure le diazote, bel et bien présent même s'il ne participe pas à la réaction.

	S	+	O_2	=	SO_2	n_{gaz}
état initial $t=0$	$n_{\text{S}}(0)$		$n_{\text{O}_2}(0)$		0	$n_{\text{O}_2}(0) + n_{\text{N}_2}(0)$
état intermédiaire t qcq	$n_{\text{S}}(0) - \xi(t)$		$n_{\text{O}_2}(0) - \xi(t)$		$\xi(t)$	$n_{\text{O}_2}(0) + n_{\text{N}_2}(0) + \cancel{\xi - \xi}$

La quantité de matière de gaz est **constante tout au long de la réaction** : lorsque ξ moles de O_2 sont consommées, ξ moles de SO_2 sont produites. D'après la loi des gaz parfaits, on en déduit que **la pression est constante tout au long de la transformation**.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

3 Comme $K^\circ \gg 10^4$ alors la réaction est quantitative. On pourra donc calculer toutes les quantités de matière comme si elle était totale, sauf celle du réactif limitant qui devra être calculée à partir de la loi d'action des masses. Du bilan de matière on déduit $\xi_{\max} = n_{O_2}(0) = 8{,}1\,\text{mmol}$. Ainsi, à l'état final

$$n_{S,f} = n_S(0) - \xi_{\max} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{m_{S,f} = (n_S(0) - \xi_{\max}) \times M_S = 40{,}6\,\text{mg}\,.}$$

On en déduit de même la quantité de matière et la pression partielle en dioxyde de soufre en utilisant le fait que n_{gaz} et P sont constants tout au long de la réaction,

$$n_{SO_2,f} = \xi_{\max} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{p_{SO_2,f} = \frac{\xi_{\max}}{n_{\text{gaz}}} P = 0{,}20\,\text{bar}}$$

Enfin, d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{\dfrac{p_{SO_2,f}}{p^\circ}}{1 \times \dfrac{p_{O_2,f}}{p^\circ}} = K^\circ \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{p_{O_2,f} = \frac{p_{SO_2,f}}{K^\circ} = 5 \cdot 10^{-54}\,\text{bar}}$$

ce qui est bien absolument négligeable devant $p_{SO_2,f}$ et légitime l'approximation de réaction quasi-totale.

> *On peut même se poser des questions sur le sens de ces chiffres : la quantité de matière de O_2 restant dans le flacon à la fin de la combustion serait de $2 \cdot 10^{-55}$ mol ... et compte tenu de la valeur du nombre d'Avogadro cela fait moins que $1/10^{22}$ atome ! Avant de croire cette valeur, il faudrait remettre en cause toutes les autres hypothèses, et en particulier celle de flacon hermétique.*

Pour terminer, on n'oublie pas non plus de rappeler la pression partielle en diazote même si elle ne change pas au cours de la réaction,

$$\boxed{p_{N_2} = x_{N_2} P = 0{,}80\,\text{bar}\,.}$$

Exercice 5 : Revêtement d'un miroir de télescope

2 | 2 |

- *Transformation hétérogène ;*
- *Composition à l'équilibre ;*
- *Résolution numérique par dichotomie.*

1 Commençons par un bilan de matière. Le carbure de silicium SiC étant solide, il ne contribue pas à n_{gaz}.

	CH_3SiCl_3	=	SiC	+	3 HCl	n_{gaz}
état initial	n		0		0	n
état quelconque	$n - \xi$		ξ		3ξ	$n + 2\xi$

Le taux de décomposition s'exprime alors par $\alpha = \xi/n$. On en déduit les quantités de matière en fonction de α,

$$n_{\text{MTS}} = (1-\alpha)n \qquad n_{\text{HCl}} = 3\alpha n \qquad n_{\text{gaz}} = (1+2\alpha)n$$

puis enfin les pressions partielles, en utilisant le lien aux fractions molaires :

$$\begin{aligned} p_{\text{MTS}} &= \frac{n_{\text{MTS}}}{n_{\text{gaz}}} p \\ p_{\text{HCl}} &= \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{gaz}}} p \end{aligned} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{\begin{aligned} p_{\text{MTS}} &= \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} p \\ p_{\text{HCl}} &= \frac{3\alpha}{1+2\alpha} p \end{aligned}}$$

2 Compte tenu des expressions des activités,

$$Q_r = \frac{1 \times \left(\dfrac{p_{\text{HCl}}}{P^\circ}\right)^3}{\dfrac{p_{\text{MTS}}}{P^\circ}} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{Q_r = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}}\, p^{\circ 2}} = \frac{27\alpha^3}{(1+2\alpha)^2(1-\alpha)} \frac{p^2}{P^{\circ 2}}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

D'après la loi d'action des masses,

$$Q_{r,éq} = K^\circ \qquad \text{soit} \qquad \frac{27\alpha_{éq}^3}{(1+2\alpha_{éq})^2(1-\alpha_{éq})}\frac{p^2}{p^{\circ 2}} = K^\circ\,.$$

En simplifiant $p/p^\circ = 1$ et en remplaçant $K^\circ = 10$ par sa valeur numérique, on aboutit à

$$\boxed{27\alpha_{éq}^3 - 10(1+2\alpha_{éq})^2(1-\alpha_{éq}) = 0\,.}$$

> *On pourrait éventuellement développer l'expression pour aboutir à « un joli polynôme », mais ça ne sert pas à grand chose pour la suite.*

3 Puisque $\alpha \leq 1$ par définition, on limite la recherche de racine à l'intervalle $[0, 1]$.

```python
def f(x):
    return 27*x**3 - 10*(1+2*x)**2 * (1-x)

a = 0
b = 1

while b-a > 1e-6:
    m = (a+b)/2
    if f(m)*f(a) < 0:
        b = m
    else:
        a = m

print('alpha_eq =', m)
```

4 Compte tenu du bilan de matière, on a évidemment

$$\boxed{n_{SiC,éq} = \alpha_{éq} n = 0{,}80\,\text{mol}\,.}$$

Exercice 6 : Calcul d'une constante d'équilibre

2 | 1

- *Transformation en phase gazeuse ;*
- *Composition à l'équilibre.*

L'air est composé à 80 % de diazote et 20 % de dioxygène, on introduit donc $4n$ mol de N_2 et n mol de O_2 dans le réacteur. On en déduit le tableau d'avancement :

	$4\,HCl$	+	O_2	=	$2\,H_2O$	+	Cl_2	n_{gaz}
état initial	n		n		0		0	$6n$
état d'équilibre	$n-4\xi$		$n-\xi$		2ξ		2ξ	$6n-\xi$

Les pressions partielles sont proportionnelles aux quantités de matière, donc

$$p_{O_2} = 2p_{Cl_2} \iff n - \xi = 4\xi \qquad \text{soit} \qquad \xi = \frac{n}{5}\,.$$

D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{(2\xi)^2 \times 2\xi}{(n-4\xi)^4 \times (n-\xi)} \times (6n-\xi)^2 \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = K^\circ \qquad \text{soit} \qquad \boxed{K^\circ = 168}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 7 : Vaporeformage du méthane

3 | 2

- *Transformation en phase gazeuse ;*
- *Composition à l'équilibre ;*
- *Équilibres simultanés.*

En tenant compte des deux réactions, les tableaux d'avancement s'écrivent

	CH_4 +	H_2O =	CO +	$3\,H_2$
entrée du réacteur	n	$3n$	0	0
sortie du réacteur	$n - \xi_1$	$3n - \xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	$3\xi_1 + \xi_2$

	CO +	H_2O =	CO_2 +	H_2
entrée du réacteur	0	$3n$	0	0
sortie du réacteur	$\xi_1 - \xi_2$	$3n - \xi_1 - \xi_2$	ξ_2	$3\xi_1 + \xi_2$

On en déduit

$$n_{\text{gaz}} = 4n + 2\xi_1 \,.$$

Les quotients de réaction valent d'une part

$$Q_{\text{r1}} = \frac{x_{\text{CO}}\, x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4}\, x_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = 251 < K_1$$

et d'autre part

$$Q_{\text{r2}} = \frac{x_{\text{CO}_2}\, x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}}\, x_{\text{H}_2\text{O}}} = 0{,}830 < K_2 \,.$$

Aucun des deux équilibres n'est donc atteint en sortie de réacteur.

Déterminons les avancements ξ_1 et ξ_2 en sortie de réacteur. On a d'une part

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{n - \xi_1}{4n + 2\xi_1} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{\xi_1 = \frac{1 - 4x_{\text{CH}_4}}{1 + 2x_{\text{CH}_4}} = 0{,}965\,\text{mol}}$$

et d'autre part

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_2}{4n + 2\xi_1} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\xi_2 = (4n + 2\xi_1)x_{\text{CO}_2} = 0{,}300\,\text{mol}\,.}$$

> *Toutes les fractions molaires peuvent mener à ξ_1 et ξ_2, mais on choisit celles qui y conduisent le plus efficacement.*

Introduire $3n$ mol d'eau garantit qu'elle sera toujours en excès : la première réaction peut en consommer au plus n mol, en formant n mol de CO, et donc la seconde n'en consomme que n mol au maximum. Il reste donc toujours au moins n mol d'eau dans le mélange en sortie du réacteur. Le réactif limitant de la première réaction est le méthane CH_4, d'où

$$\boxed{\tau_1 = \frac{\xi_1}{n} = 0{,}965\,.}$$

Si les deux réactions étaient totales, n mol de CO formées par la première réagiraient au cours de la deuxième. Ainsi,

$$\boxed{\tau_2 = \frac{\xi_2}{n} = 0{,}300\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 8 : Extraction du diiode de la bétadine 3 | 1

▹ *Transformation hétérogène.*

1 Sans povidone, 1 L d'eau ne pourrait solubiliser que 0,3 g de diiode. La povidone permet d'augmenter d'un facteur 3 cette solubilité.

2 Le solvant utilisé pour l'extraction ne doit évidemment pas être miscible à l'eau et le diiode doit y être bien plus soluble que dans l'eau. Sur le plan chimique, le cyclohexane et le tétrachlorométhane peuvent convenir ... mais le tétrachlorométhane a un effet toxique aigu (pictogramme tête de mort), plus grave que les effets dangereux du cyclohexane. C'est donc le **cyclohexane** qu'il faut utiliser.

3 Notons n_{solv} et n_{aq} les quantités de matière de diiode dans le solvant et dans la phase aqueuse, de volume respectif V_{solv} et $V_{\text{aq}} = V_0 = 125\,\text{mL}$. D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{I}_{2(\text{solv})}]}{[\text{I}_{2(\text{aq})}]} = K_\text{p} \qquad \text{soit} \qquad \frac{n_{\text{solv}} V_0}{n_{\text{aq}} V_{\text{solv}}} = K_\text{p}\,.$$

On souhaite $n_{\text{solv}} > 99\, n_{\text{aq}}$, donc

$$K_\text{p} \frac{V_{\text{solv}}}{V_{\text{aq}}} > 99 \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{V_{\text{solv}} > \frac{99}{K_\text{p}} V_0 \simeq 12{,}5\,\text{mL}\,.}$$

Rupture d'équilibre

Exercice 9 : Dissociation du carbonate de baryum 2 | 2 |

▹ *Transformation hétérogène ;*
▹ *Composition d'un système à l'équilibre ;*
▹ *Rupture d'équilibre.*

La réaction étudiée est

$$\text{BaCO}_{3(\text{s})} = \text{BaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}\,.$$

1 Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q_\text{r} = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ) \times 1}{1}$$

Dans l'air, on a donc $Q_\text{r} = 3 \cdot 10^{-4} > K^\circ$: la réaction a donc lieu en sens inverse (sous réserve qu'il y ait du BaO présent), et conserver du carbonate de baryum à l'air libre est donc **tout à fait possible**.

2 Supposons que l'état final soit un état d'équilibre. Alors, d'après la LAM, la pression dans l'enceinte (égale à la pression partielle en CO_2 puisqu'il s'agit du seul gaz) est telle que

$$\frac{P_{\text{éq}}}{p^\circ} = K^\circ \qquad \text{soit} \qquad P_{\text{éq}} = K^\circ p^\circ = 5 \cdot 10^{-39}\,\text{bar}\,.$$

Or cette hypothèse n'est valable que si

$$n_{\text{CO}_2,\text{éq}} = \xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}} V}{RT} < \xi_{\max} = 1\,\text{mol}\,.$$

L'égalité est atteinte pour le volume critique

$$V_\text{c} = \frac{\xi_{\max} RT}{P_{\text{éq}}} = 4{,}96 \cdot 10^{41}\,\text{m}^3$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

On a donc de la marge avant d'atteindre la rupture d'équilibre ! Au delà, $n_{CO_2} = \xi_{max}$ et

$$P = \frac{\xi_{max} RT}{V}.$$

La courbe est donc constante jusqu'à V_c et décroît comme une hyperbole au delà.

Exercice 10 : Oxydation du monoxyde de cobalt — inspiré oral banque PT | 3 | 2 |

- *Composition d'un système à l'équilibre ;*
- *Rupture d'équilibre ;*
- *Sens d'évolution d'un système chimique.*

1 Par définition,

$$Q_r = \frac{1^2}{1^6 \times p_{O_2}/p^\circ} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{Q_r = \frac{p^\circ}{p_{O_2}}}.$$

2 Lorsque l'équilibre est atteint, $Q_r = K^\circ$ d'où on déduit

$$\boxed{p_{O_2,éq} = \frac{p^\circ}{K^\circ} = 1{,}3\,\text{bar}}.$$

Ainsi,

$$n_{O_2,éq} = \frac{p_{O_2,éq}\, V_0}{RT} = 0{,}14\,\text{mol}.$$

L'avancement à l'équilibre vaut donc

$$\xi_{éq} = n_{O_2,i} - n_{O_2,éq} = 0{,}16\,\text{mol}.$$

On peut enfin trouver les quantités de matière des solides,

$$\boxed{n_{CoO,éq} = n_{CoO,i} - 6\,\xi_{éq} = 0{,}04\,\text{mol} \qquad \text{et} \qquad n_{Co_3O_4,éq} = 2\,\xi_{éq} = 0{,}32\,\text{mol}}.$$

3 Pour que la réaction ait lieu, il faut que le système puisse évoluer en sens direct. Ainsi, aucune réaction n'a lieu si les conditions initiales sont telles que

$$Q_{r,i} > K^\circ \qquad \text{soit} \qquad \frac{p^\circ}{p_{O_2,i}} > K^\circ \qquad \text{donc} \qquad \frac{V_0 p^\circ}{n_{O_2,i} RT} > K^\circ$$

c'est-à-dire si le volume de l'enceinte est tel que

$$\boxed{V_0 > \frac{n_{O_2,i} RT}{p^\circ} K^\circ = 20\,\text{L}}.$$

Au delà de cette valeur, le système reste dans l'état initial.

> *Un autre raisonnement équivalent consiste à dire que la réaction n'a pas lieu si la loi d'action des masses conduit à $\xi_{éq} < 0$, puisqu'il n'y a aucun produit présent à l'état initial qui puisse être consommé. Avec les expressions établies à la question précédente,*
>
> $$\xi_{éq} = n_{O_2,i} - n_{O_2,éq} = n_{O_2,i} - \frac{p^\circ V_0}{K^\circ RT},$$
>
> *ce qui conduit heureusement au même résultat que le raisonnement ci-dessus basé sur le quotient réactionnel.*

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

4 Il y a rupture d'équilibre lorsque le réactif solide est totalement consommé avant d'avoir atteint l'équilibre. C'est le cas si

$$\xi_{\text{max}} < \xi_{\text{éq}} \,.$$

Un bilan de matière montre directement que le réactif limitant est CoO, il y a donc rupture d'équilibre si

$$\frac{n_{\text{CoO,i}}}{6} < n_{\text{O}_2,\text{i}} - \frac{p^\circ V_0}{K^\circ RT}$$

soit

$$\boxed{V_0 < \frac{RT\,K^\circ}{6\,p^\circ}\left(6n_{\text{O}_2,\text{i}} - n_{\text{CoO,i}}\right) = 9{,}3\,\text{L}\,.}$$

> *On peut également raisonner en considérant qu'il y a rupture d'équilibre si la quantité de matière de CoO à l'équilibre, prévue par la LAM, est négative, ce qui est impossible :*
>
> $$n_{\text{CoO},i} - 6\,\xi_{éq} < 0\,.$$
>
> *On retombe bien sur la même équation que ci-dessus.*

5 Pour les faibles volumes, inférieurs à 9,3 L, le CoO est totalement consommé, donc

$$\xi_F = \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{CoO,i}}}{6} = 0{,}17\,\text{mol}$$

Pour les volumes intermédiaires, la réaction est équilibrée. Les relations établies question 2 restent valables. La courbe est donc affine décroissante puisque

$$\xi_F = \xi_{\text{éq}} = n_{\text{O}_2,\text{i}} - \frac{p^\circ}{RT\,K^\circ}V_0\,.$$

Enfin, pour les grands volumes, supérieurs à 20 L la réaction ne peut pas avoir lieu et on a simplement $\xi_F = 0$. On en déduit le tracé de la figure 1.

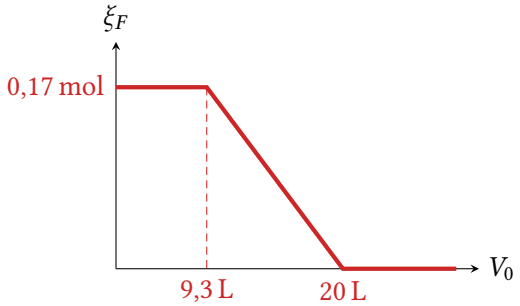

Figure 1 – Avancement final en fonction du volume du réacteur.

6 On a cette fois

$$\boxed{p_{\text{O}_2,\text{éq}} = \frac{p^\circ}{K^\circ} = 1 \cdot 10^{-9}\,\text{bar}\,.}$$

7 À l'air libre, la pression partielle en dioxygène est constamment maintenue à 0,2 bar. Le quotient de réaction est donc constamment inférieur à K°, ce qui permet de réaliser la réaction **en sens direct jusqu'à épuisement complet** du monoxyde de cobalt CoO.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr