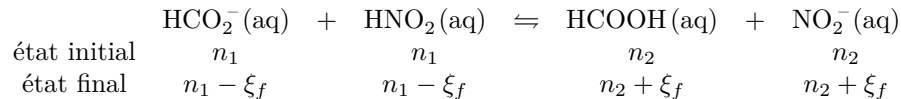


CTM – Chapitre B Exercice

Avancement et constante d'équilibre

I - Correction – Taux d'avancement

1. On pose $n_1 = 0,02$ mol et $n_2 = 0,01$ mol.



2. Par définition du quotient de réaction :

$$Q_{r,i} \equiv \frac{(a_{\text{HCOOH}(\text{aq}),i})^1 (a_{\text{NO}_2^-(\text{aq}),i})^1}{(a_{\text{HCO}_2^-(\text{aq}),i})^1 (a_{\text{HNO}_2(\text{aq}),i})^1}$$

D'autre part, les espèces étant des solutés (en l'occurrence en solution aqueuse), leurs activités sont égales à leurs concentrations divisées par c° , avec $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$. D'où :

$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{[\text{HCOOH}]_i}{c^\circ}\right)^1 \left(\frac{[\text{NO}_2^-]_i}{c^\circ}\right)^1}{\left(\frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{c^\circ}\right)^1 \left(\frac{[\text{HNO}_2]_i}{c^\circ}\right)^1}$$

En notant V le volume, on obtient :

$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{n_2}{V}\right)^1 \left(\frac{n_2}{V}\right)^1}{\left(\frac{n_1}{V}\right)^1 \left(\frac{n_1}{V}\right)^1}$$

Toutes les puissances étant égales à 1, les V et les c° se simplifient¹. D'où :

$$Q_{r,i} = \frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{0,01^2}{0,02^2} = \frac{1}{4} = 0,25$$

Or, $K^\circ(T) = 2,80$. On a donc

$$Q_{r,i} < K^\circ(T)$$

la réaction avance dans le sens direct.

3. Toutes les espèces sont en solution aqueuse. Une solution aqueuse est une seule phase. Donc le système est monophasé, donc la réaction mène toujours à un équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$. Pour déterminer ξ_{eq} , on écrit :

$$Q_{r,eq} = K^\circ(T)$$

c'est-à-dire

$$Q_{r,eq} \equiv \frac{(a_{\text{HCOOH}(\text{aq}),eq})^1 (a_{\text{NO}_2^-(\text{aq}),eq})^1}{(a_{\text{HCO}_2^-(\text{aq}),eq})^1 (a_{\text{HNO}_2(\text{aq}),eq})^1} = \frac{\left(\frac{n_2 + \xi_{eq}}{V}\right)^1 \left(\frac{n_2 + \xi_{eq}}{V}\right)^1}{\left(\frac{n_1 - \xi_{eq}}{V}\right)^1 \left(\frac{n_1 - \xi_{eq}}{V}\right)^1} = \frac{(n_2 + \xi_{eq})^2}{(n_1 - \xi_{eq})^2} = K^\circ(T)$$

Il suffit de résoudre cette équation, pour trouver que :

$$\xi_f = \xi_{eq} = \frac{\sqrt{K^\circ} n_1 - n_2}{1 + \sqrt{K^\circ}}$$

A.N. : $\xi_f = \xi_{eq} = 8,8 \cdot 10^{-3}$ mol.

1. Attention, il s'agit d'un cas particulier : dans un cas général, où les coefficients stœchiométriques (et donc les puissances) ne sont pas tous égaux, il n'est pas possible de simplifier aussi facilement.

4. Quantités de matière finales de chaque espèce :

$$- n_{\text{HCO}_2^-,eq} = n_{\text{HNO}_2,eq} = n_1 - \xi_{eq} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol};$$

$$- n_{\text{HCOOH},eq} = n_{\text{NO}_2^-,eq} = n_2 + \xi_{eq} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

5. On calcule d'abord ξ_{max} . La réaction avance dans le sens direct donc :

$$\xi_{max} = \min \left\{ \frac{n_{\text{HCO}_2^-,i}}{1}, \frac{n_{\text{HNO}_2,i}}{1} \right\} = n_1 = 0,02 \text{ mol}$$

Finalement :

$$\tau \equiv \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} = \frac{\sqrt{K^\circ} n_1 - n_2}{1 + \sqrt{K^\circ}} \frac{1}{n_1} = 4,4 \cdot 10^{-1} = 44 \%$$

Remarque : on s'assure de la cohérence du raisonnement en vérifiant que $\xi_f = \xi_{eq} > 0$ (la réaction avance bien dans le sens direct) et que $\xi_f = \xi_{eq} < \xi_{max}$ (la réaction est équilibrée).

II - Correction – Calcul de constante

1. On calcule d'abord le nombre total de moles gazeuses à l'équilibre $n_{tot,eq}$:

$$n_{tot,eq} = n_{\text{HCl},eq} + n_{\text{O}_2,eq} + n_{\text{H}_2\text{O},eq} + n_{\text{Cl}_2,eq} = 1,482 \text{ mol} = 1,48 \text{ mol}$$

On en déduit les pressions partielles :

$$- p_{\text{HCl},eq} = \frac{n_{\text{HCl},eq}}{n_{tot,eq}} p = 0,8097 \text{ bar} = 0,81 \text{ bar};$$

$$- p_{\text{O}_2,eq} = \frac{n_{\text{O}_2,eq}}{n_{tot,eq}} p = 0,0324 \text{ bar} = 0,032 \text{ bar};$$

$$- p_{\text{H}_2\text{O},eq} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},eq}}{n_{tot,eq}} p = 1,215 \text{ bar} = 1,2 \text{ bar};$$

$$- p_{\text{Cl}_2,eq} = \frac{n_{\text{Cl}_2,eq}}{n_{tot,eq}} p = 1,94 \text{ bar} = 1,9 \text{ bar}.$$

2. On a :

$$Q_{r,eq} = K^\circ(T)$$

Les espèces étant gazeuses, on peut écrire :

$$a_{\text{HCl},eq} = \frac{p_{\text{HCl},eq}}{p^\circ}; \quad a_{\text{O}_2,eq} = \frac{p_{\text{O}_2,eq}}{p^\circ}; \quad a_{\text{H}_2\text{O},eq} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},eq}}{p^\circ}; \quad a_{\text{Cl}_2,eq} = \frac{p_{\text{Cl}_2,eq}}{p^\circ} \quad \text{avec } p^\circ = 1 \text{ bar}$$

Donc

$$Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O},eq}}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{Cl}_2,eq}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{HCl},eq}}{p^\circ}\right)^4 \left(\frac{p_{\text{O}_2,eq}}{p^\circ}\right)^1} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O},eq})^2 (p_{\text{Cl}_2,eq})^2}{(p_{\text{HCl},eq})^4 (p_{\text{O}_2,eq})^1} p^\circ$$

et finalement

$$K^\circ(T) = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O},eq})^2 (p_{\text{Cl}_2,eq})^2}{(p_{\text{HCl},eq})^4 (p_{\text{O}_2,eq})^1} p^\circ$$

$$\text{A.N. : } K^\circ(T) = \frac{(1,215 \text{ bar})^2 (1,94 \text{ bar})^2}{(0,8097 \text{ bar})^4 (0,0324 \text{ bar})^1} \times 1 \text{ bar} = 399 = 4,0 \cdot 10^2.$$

Remarque : ne pas arrondir trop, ni trop tôt, les résultats numériques intermédiaires.