

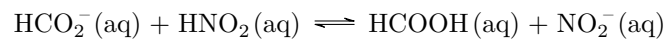
**Exercice Chapitre B – Avancement et constante d'équilibre**

## I Taux d'avancement

Dans un litre d'eau, on mélange initialement :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,02 \text{ mol d'ions méthanoate } \text{HCO}_2^- \\ 0,02 \text{ mol d'acide nitreux } \text{HNO}_2 \\ 0,01 \text{ mol d'acide méthanoïque } \text{HCOOH} \\ 0,01 \text{ mol d'ions nitrite } \text{NO}_2^- \end{array} \right.$$

L'équation-bilan qui symbolise la réaction chimique qui modélise les transformations chimiques dans le système est :

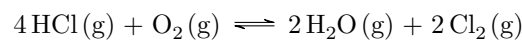


il s'agit d'une réaction acido-basique entre les couples  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  et  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  dont la constante thermodynamique d'équilibre est  $K^\circ(T) = 2,80$  à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

1. Établir un tableau d'avancement *littéral* pour cette réaction avec deux lignes : état initial et état final.
2. Déterminer le sens d'avancement de la réaction.
3. Déterminer l'avancement final  $\xi_f$ .
4. Déterminer la composition finale de la solution, c'est-à-dire les quantités de matière de chaque espèce.
5. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction, noté  $\tau$ , tel que  $\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$ .

## II Calcul de constante

On considère une réaction dont l'équation-bilan est :



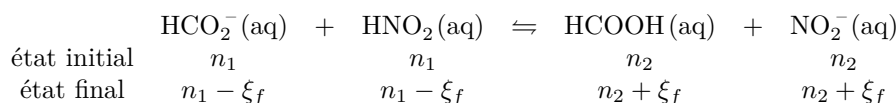
À la température  $T$ , et à la pression totale  $p = 4,0 \text{ bar}$ , on mesure, à l'équilibre :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl},\text{éq}} = 0,30 \text{ mol} \\ n_{\text{O}_2,\text{éq}} = 0,012 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}} = 0,45 \text{ mol} \\ n_{\text{Cl}_2,\text{éq}} = 0,72 \text{ mol} \end{array} \right.$$

1. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre de chaque espèce.
2. Déterminer la valeur de  $K^\circ(T)$ .

## 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  $c^\circ$ , 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 :

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

Toutes les puissances étant égales à 1, les  $V$  et les  $c^\circ$  se simplifient<sup>1</sup>. 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  $\xi_{eq}$ , on écrit :

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

c'est-à-dire

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

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. :  $\xi_f = \xi_{eq} = 8,8 \times 10^{-3}$  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 :

- $n_{\text{HCO}_2^-,eq} = n_{\text{HNO}_2,eq} = n_1 - \xi_{eq} = 1,12 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ;
- $n_{\text{HCOOH},eq} = n_{\text{NO}_2^-,eq} = n_2 + \xi_{eq} = 1,88 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

5. On calcule d'abord  $\xi_{max}$ . 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 :

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

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

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

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

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