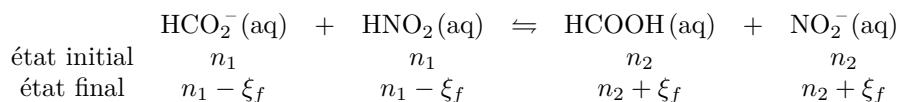


CTM – Chapitre B Correction

Avancement et constante d'équilibre

I - Taux d'avancement

1. On pose $n_1 = 0,02 \text{ mol}$ et $n_2 = 0,01 \text{ mol}$.



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 :

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

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. La réaction avance dans le sens direct donc :

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

4. 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 : $\boxed{\xi_f = \xi_{eq}}$. Pour déterminer ξ_{eq} , on écrit :

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

c'est-à-dire

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

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

On a donc

$$(n_2 + \xi_{eq})^2 = K^\circ (n_1 - \xi_{eq})^2 \quad \text{ou encore} \quad n_2 + \xi_{eq} = \pm \sqrt{K^\circ} (n_1 - \xi_{eq})$$

On a deux racines :

$$\xi_{eq,1} = \frac{\sqrt{K^\circ} n_1 - n_2}{\sqrt{K^\circ} + 1} \quad \text{ou} \quad \xi_{eq,2} = \frac{\sqrt{K^\circ} n_1 + n_2}{\sqrt{K^\circ} - 1}$$

A.N. : $\xi_{eq,1} = 8,8 \cdot 10^{-3}$ mol et $\xi_{eq,2} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ mol

On constate que $\xi_{eq,2} > \xi_{max}$, ce qui n'est physiquement pas possible, on conserve donc l'autre racine.
Finalement :

$$\boxed{\xi_f = \xi_{eq,1} = \frac{\sqrt{K^\circ} n_1 - n_2}{\sqrt{K^\circ} + 1}} \quad \text{A.N. : } \xi_f = \xi_{eq,1} = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

5. Quantités de matière finales de chaque espèce :

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

6. On a directement :

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

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 - 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

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

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

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