

## Correction – TD – Système chimique et équilibre

### III Équilibre (en phase gazeuse)

1 - Pression initiale  $p_0 = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = 1,38 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

Bien penser à mettre la température en kelvins et le volume en mètres cube.

2 - Tableau d'avancement :

	$2 \text{ NO}_{(g)}$	+	$\text{Br}_{2(g)}$	=	$2 \text{ NOBr}_{(g)}$		$n_{\text{tot,gaz}}$
état initial	$n_1$		$n_2$		0		$n_1 + n_2$
état quelconque	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$2\xi$		$n_1 + n_2 - \xi$
état final	$n_1 - 2\xi_f$		$n_2 - \xi_f$		$2\xi_f$		$n_1 + n_2 - \xi_f$

3 - On pourrait utiliser la définition des pressions partielles, par exemple pour NO :

$$p_{\text{NO}} = x_{\text{NO}} p_{\text{totale}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{tot,gaz}}} p_{\text{totale}} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2 - \xi} p_{\text{totale}},$$

mais ceci implique  $p_{\text{totale}}$  qui n'est pas constante au cours de la réaction, et différente de  $p_0$ .

Il est plus simple d'utiliser la loi des gaz parfaits, appliquée à chaque gaz :

–  $p_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}RT}{V}$ , avec  $n_{\text{NO}} = n_1 - 2\xi$ , et on réutilise (question 1)  $p_0 = (n_1 + n_2)RT/V$  pour écrire que  $RT/V = p_0/(n_1 + n_2)$ . On a donc :

$$p_{\text{NO}} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2} p_0.$$

– De même :  $p_{\text{Br}_2} = \frac{n_2 - \xi}{n_1 + n_2} p_0,$

– et  $p_{\text{NOBr}} = \frac{2\xi}{n_1 + n_2} p_0.$

4 - Comme la constante de réaction  $K^\circ$  n'est pas supérieure à  $10^4$ , on ne peut pas supposer que la réaction est totale ou quasi-totale. Pour trouver  $\xi_f$ , on va donc supposer que  $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$  et l'obtenir en résolvant l'équation  $Q_r = K^\circ$ .

Il faut donc exprimer  $Q_r$  :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a()^2}{a(\text{NO})^2 \times a(\text{Br}_2)} \\ &= \frac{\left(\frac{p_{\text{NOBr}}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ}\right)^2 \times \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^\circ}} \\ &= \frac{\left(\frac{2\xi p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{(n_1 - 2\xi)p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{(n_2 - \xi)p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}\right)} \\ &= \frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} \frac{(n_1 + n_2)p^\circ}{p_0} \end{aligned}$$

L'équation à résoudre pour avoir  $\xi_f$  est donc :

$$K^\circ = \frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} \frac{(n_1 + n_2)p^\circ}{p_0}, \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{4\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} = \frac{K^\circ p_0}{(n_1 + n_2)p^\circ}}$$

5 - L'équation ci-dessus se réécrit, une fois le terme de droite évalué :  $f(\xi_f) = 187$ .

On résout graphiquement, on obtient  $\xi_f = 0,00127$  mol, soit  $\boxed{\xi_f = 1,27 \times 10^{-3} \text{ mol}}$ .

6 - On pourrait ensuite en déduire la composition dans l'état final à l'aide du tableau d'avancement :

$$- n_{\text{NO}} = n_1 - 2\xi_f = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$- n_{\text{Br}_2} = n_2 - \xi_f = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$- n_{\text{NOBr}} = 2\xi_f = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

On voit bien qu'il reste de chacun des réactifs, en proportions non négligeables. La réaction n'est pas quasi-totale.

L'énoncé ne demande pas tout cela, mais uniquement la pression dans l'état final :

$$p_f = \frac{(n_1 + n_2 - \xi_f)RT}{V} = \frac{n_1 + n_2 - \xi_f}{n_1 + n_2} p_0 = 1,21 \times 10^4 \text{ Pa}.$$

## IV Réaction quasi-totale (combustion soufre)

1 - Soufre :  $n_0 = \frac{m}{M_S} = 9,346$  mmol.

Dioxygène :  $n_1 = 0,2 \times \frac{pV}{RT} = 8,076$  mmol. ( $p$  en pascals,  $V$  en mètres cubes,  $T$  en kelvins)

Diazote :  $n_2 = 0,8 \times \frac{pV}{RT} = 32,305$  mmol.

2 - Tableau d'avancement :

	S <sub>(s)</sub>	+	O <sub>2(g)</sub>	=	SO <sub>2(g)</sub>
état initial	$n_0 = 9,35$ mmol		$n_1 = 8,08$ mmol		0
état quelconque	$n_0 - \xi$		$n_1 - \xi$		$\xi$
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_1 - \xi_f$		$\xi_f$

Le réactif limitant est le dioxygène.

3 - On a  $K^\circ \gg 1$ , donc on peut supposer la réaction quasi-totale : à la fin,  $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ .

Ici  $\xi_{\text{max}} = n_1$  car c'est le dioxygène qui est épuisé en premier.

On a donc à la fin :

	S <sub>(s)</sub>	+	O <sub>2(g)</sub>	=	SO <sub>2(g)</sub>
état final	$n_0 - n_1 = 1,27$ mmol		0		8,08 mmol

Pour obtenir les pressions partielles, on utilise la loi des gaz parfaits :  $p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}RT}{V} = 0,2$  bar,  $p_{\text{O}_2} = 0$ ,  $p_{\text{N}_2} = 0,8$  bar (n'a pas changé).

4 - La quantité de matière totale de gaz ne change pas au cours de la transformation. On en déduit que la pression totale reste constante (car d'autre part  $T$  et  $V$  ne changent pas non plus).

## V Fabrication de miroirs ultra-lisses

$$1 - Q_r = \frac{1 \times \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^\circ}\right)^3}{\frac{p_{\text{MTS}}}{p^\circ}}, \text{ soit } \boxed{Q_r = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}} p^{\circ 2}}.}$$

2 - Tableau d'avancement (attention pour la dernière colonne, SiC n'est pas un gaz et ne doit pas être compté) :

	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3(g)</sub>	=	SiC <sub>(s)</sub>	+	3 HCl <sub>(g)</sub>	<i>n</i> <sub>tot,gaz</sub>
état initial	<i>n</i>		0		0	<i>n</i>
état quelconque	<i>n</i> - ξ		ξ		3ξ	<i>n</i> + 2ξ

On a donc  $p_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{tot,gaz}}} p = \frac{3\xi}{n + 2\xi} p$ , soit en divisant en haut et en bas par *n* et en posant  $\alpha = \xi/n$  :

$$\boxed{p_{\text{HCl}} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha} p.}$$

De même,  $p_{\text{MTS}} = \frac{n_{\text{MTS}}}{n_{\text{tot,gaz}}} p = \frac{n - \xi}{n + 2\xi} p$ , d'où

$$\boxed{p_{\text{MTS}} = \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha} p.}$$

3 - À l'équilibre on a  $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$ , donc ici :

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{3\alpha_{\text{éq}}}{1 + 2\alpha_{\text{éq}}} p\right)^3}{\frac{1 - \alpha_{\text{éq}}}{1 + 2\alpha_{\text{éq}}} p \times p^{\circ 2}}, \text{ soit } \boxed{K^\circ = \frac{27\alpha_{\text{éq}}^3 p^2}{(1 + 2\alpha_{\text{éq}})^2 (1 - \alpha_{\text{éq}}) p^{\circ 2}}.}$$

On connaît tous les paramètres sauf  $\alpha$ , il suffit donc de résoudre (numériquement ici). L'énoncé indique  $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$ .

4 - À l'équilibre,  $\boxed{n_{\text{SiC}} = \xi_{\text{éq}} = n \times \alpha_{\text{éq}} = 0,8 \text{ mol}.}$