

## 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 NO <sub>(g)</sub>	+	Br <sub>2(g)</sub>	=	2 NOBr <sub>(g)</sub>	$n_{\text{tot,gaz}}$
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  $Q_r$  :

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

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  $\xi_f = 0,00127 \text{ mol}$ , 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 :  $n_0 = \frac{m}{M_S} = 9,346 \text{ mmol}$ .

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

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

**2 -** Tableau d'avancement :

	$\text{S}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{SO}_{2(\text{g})}$
état initial	$n_0 = 9,35 \text{ mmol}$		$n_1 = 8,08 \text{ mmol}$		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,  $\xi_f = \xi_{\max}$ .

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

On a donc à la fin :

	$\text{S}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{SO}_{2(\text{g})}$
état final	$n_0 - n_1 = 1,27 \text{ mmol}$		0		$8,08 \text{ mmol}$

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

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

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

	$\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(\text{g})}$	=	$\text{SiC}_{(\text{s})}$	+	$3 \text{ HCl}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
état initial	$n$		0		0	$n$
état quelconque	$n - \xi$		$\xi$		$3\xi$	$n + 2\xi$

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  $\alpha = \xi/n$  :

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

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

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

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

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

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,  $n_{\text{SiC}} = \xi_{\text{éq}} = n \times \alpha_{\text{éq}} = 0,8 \text{ mol.}$

## VI Coefficient de dissociation

1 - Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g}) =$	$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
E.I.	$n_0$	0	0
E.F.	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$\xi = n_0\alpha$	$\xi = n_0\alpha$
			$n_0 + \xi = n_0(1 + \alpha)$

2 - On peut utiliser la loi des gaz parfait pour la totalité du gaz :  $p_{\text{tot}}V = n_{\text{tot,gaz}}RT$ . Or  $n_{\text{tot,gaz}} = n_0(1 + \alpha)$ .

On peut alors isoler  $\alpha$  : 
$$\alpha = \frac{p_{\text{tot}}V}{n_0RT} - 1 = 0,79.$$

3 - À l'équilibre on a  $K^\circ = Q_r$ . Il faut donc calculer  $Q_r$ .

Ici  $Q_r = \frac{(p_{\text{Cl}_2}/p^\circ)(p_{\text{PCl}_3}/p^\circ)}{(p_{\text{PCl}_5}/p^\circ)}.$

Or on a  $p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{tot,gaz}}} p_{\text{tot}} = \frac{\xi}{n_0 + \xi} p_{\text{tot}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} p_{\text{tot}}.$

De même :

$$p_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} p_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad p_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p_{\text{tot}}.$$

On a donc :

$$Q_r = \frac{\frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \times \frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}$$

On connaît la valeur de  $\alpha$ , il reste donc à faire l'A.N. : 
$$K^\circ = Q_r = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} = 3,32.$$