

## TD n° 1 Etude des équilibres - Corrigé

### Exercice 2 : mélange initial

- a)  $\frac{n(\text{N}_2)_i}{1} > \frac{n(\text{H}_2)_i}{3} \Rightarrow \text{H}_2$  est le RL      b)  $\frac{n(\text{Cu})_i}{1} > \frac{n(\text{Ag}^+)_i}{2} \Rightarrow \text{Ag}^+$  est le RL
- c)  $\frac{n(\text{alcool})_i}{3} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_i}{4} \Rightarrow$  mélange stoechiométrique

### Exercice 3 : constante d'équilibre

- 1/ a.  $K^0 = \frac{a_{\text{AgBr}}}{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Br}^-}} = \frac{(c^0)^2}{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}$       b.  $K^0 = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} \times (a_{\text{CN}^-})^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] (c^0)^2}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$
- c.  $K^0 = \frac{(a_{\text{Ag}^+})^2 \times a_{\text{H}_2} \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(a_{\text{Ag}})^2 \times (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 (p_{\text{H}_2})^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (p^0)^2}$       d.  $K^0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^0)^2}$

Rq : Toutes les activités concernent l'état d'équilibre

### 2/ Produit ionique de l'eau

### Exercice 4 : calcul des concentrations initiales et sens d'évolution spontanée

$$1. [\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{n_i(\text{Fe}^{3+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{SCN}^-]_0 = \frac{n_i(\text{SCN}^-)}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{AN : } [\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 100}{100 + 100} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{SCN}^-]_0 = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 100}{100 + 100} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Il faut comparer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial  $Q_{r,i}$  à celle qu'il prend à l'équilibre ( $Q_{r,eq} = K^0$ ) :

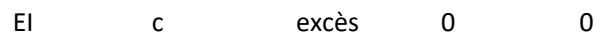
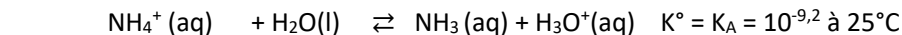
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_0 c^0}{[\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0} = \frac{0,10}{0,10 \times 0,10} = 10$$

$Q_{r,i} < K^0 \Rightarrow$  évolution du système dans le sens direct (formation de  $[\text{FeSCN}^{2+}]$ )

$$3. Q_{r,i} = \frac{0,10}{0,010 \times 0,010} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^3$$

$Q_{r,i} > K^0 \Rightarrow$  évolution du système dans le sens inverse (formation de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SCN}^-$ )

### Exercice 5 : pH d'une solution d'acide faible



Hypothèse : comme  $K_A \ll 1$ , on suppose  $x_f \ll c$  (transformation très peu avancée)

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x_f^2}{c - x_f} \approx \frac{x_f^2}{c} \Rightarrow x_f = \sqrt{K_A \times c}$$

$$\text{AN : } x_f = \sqrt{10^{-9,2} \times 1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\Rightarrow$  on vérifie la pertinence de notre hypothèse : on a bien  $x_f \ll c$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] = x_f = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - x_f \approx c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2. \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,6$$

### Exercice 6 : réaction acido-basique

$$1. K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_f}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f} = \frac{1}{K_{A1}} \times K_{A2}$$

$$(= 10^{\text{pKa1} - \text{pKa2}})$$

$$\text{AN : } K^0 = 10^{-4,2+4,7} = 10^{0,5} = 3,2$$

2. a) Il faut comparer le quotient de réaction dans l'état initial à  $K^0$  :

Les concentrations des 4 espèces sont toutes égales dans l'état initial :  $\frac{c_0 V_0}{4V_0} = \frac{c_0}{4}$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i} = 1$$

$\Rightarrow Q_{r,i} < K^0$  donc le système évolue dans le sens direct ( $\Rightarrow x_f > 0$ )

$$\text{b) Faire un TA ; } K^0 = \frac{\left(\frac{c_0}{4} + x_f\right)^2}{\left(\frac{c_0}{4} - x_f\right)^2} \Rightarrow \sqrt{K^0} = \frac{\left(\frac{c_0}{4} + x_f\right)}{\left(\frac{c_0}{4} - x_f\right)} \Rightarrow x_f = \frac{\frac{c_0}{4} (\sqrt{K^0} - 1)}{1 + \sqrt{K^0}}$$

$$\text{AN : } x_f = \dots = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit les concentrations dans l'état final :

$$[C_6H_5COO^-]_f = [CH_3COOH]_f = \frac{C_0}{4} + x_f = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[C_6H_5COOH]_f = [CH_3COO^-]_f = \frac{C_0}{4} - x_f = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

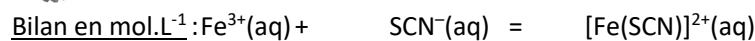
Le taux d'avancement final est :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 73\%$  (  $\neq 100\%$  : transformation limitée)

### Exercice 7 : coloré ou pas ?

Il faut déterminer  $x_f$  pour calculer la concentration du complexe dans l'état final et la comparer à  $c$ .



#### Méthode calculatoire :



El  $2,0 \cdot 10^{-3}$   $1,0 \cdot 10^{-1}$   $0$

EF  $2,0 \cdot 10^{-3} - x_f$   $1,0 \cdot 10^{-1} - x_f$   $x_f$

$$K^0 = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}_f}{[Fe^{3+}]_f [SCN^-]_f} = \frac{x_f}{(2,0 \cdot 10^{-3} - x_f)(1,0 \cdot 10^{-1} - x_f)}$$

$$\Rightarrow 160x^2 - 17,32x + 0,032 = 0 \text{ polynôme du second degré}$$

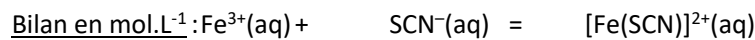
$\Rightarrow x_f = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (l'autre racine,  $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$  est impossible car supérieure à  $x_{\max}$ )

$\Rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}_f = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > c \Rightarrow$  la solution est colorée



#### Méthode utilisant des simplifications :

En supposant la transformation quasi totale (la valeur de  $K^0$  n'est pas très élevée mais on utilise un large excès de  $SCN^- \Rightarrow$  déplacement d'équilibre en faveur des produits)



El  $2,0 \cdot 10^{-3}$   $1,0 \cdot 10^{-1}$   $0$

EF  $2,0 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$   $1,0 \cdot 10^{-1} - x_{\max}$   $x_{\max}$

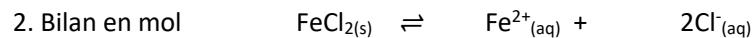
(= supposée  $\approx 0$   $= 0,098$   $2,0 \cdot 10^{-3}$   
quasi-totale)

Vérifions l'hypothèse :  $[Fe^{3+}]_f = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}_f}{K^0 [SCN^-]_f}$

AN :  $[Fe^{3+}]_f = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll [Fe^{3+}]_i$  (un peu limite ...)

### Exercice 8 : totalement dissout ou pas ?

$$1. n_0 = \frac{m}{M} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



El  $n_0$   $0$   $0$

EF si équilibre  $n_0 - \xi_{eq}$   $\xi_{eq}$   $2 \xi_{eq}$

$$K = [Fe^{2+}]_{eq} [Cl^-]_{eq}^2 = \frac{\xi_{eq}}{V} \times \left( \frac{2\xi_{eq}}{V} \right)^2 = \frac{4\xi_{eq}^3}{V^3} \Rightarrow \xi_{eq} = \sqrt[3]{\frac{V^3 K}{4}}$$

AN :  $\xi_{eq} = \sqrt[3]{\frac{0,100^3 \times 524}{4}} = 0,51 \text{ mol}$

Or  $\xi_{\max} = n_0 = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  donc  $\xi_{eq} > \xi_{\max}$  ce qui est impossible ! **L'état final n'est donc pas un état d'équilibre**, en réalité :  $\xi_f = \xi_{\max}$

3.  $n(FeCl_2)_f = 0 \text{ mol}$  (rupture d'équilibre)

$n(Fe^{2+})_f = 3,94 \text{ mmol}$   $n(Cl^-)_f = 7,88 \text{ mmol}$

### Exercice 9 : précipite ou pas ?

1. Attention à la dilution :  $V_{tot} = V_1 + V_2 \approx V_1 = 1,0 \text{ L}$

$[F^-]_i = c_1 V_1 / V_{tot} \approx c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et  $[Sr^{2+}]_i = c_2 V_2 / V_{tot} \approx c_2 V_2 / V_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.  $Q_{r,i} = \frac{1}{[Sr^{2+}]_i [F^-]_i^2} = 10^8 < K \Rightarrow$  évolution dans le sens direct

$\Rightarrow$  l'état final est donc un état d'équilibre (coexistence de toutes les espèces), on peut utiliser  $K^0$  pour trouver  $x_f$



El  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   $0$

EF  $1,0 \cdot 10^{-4} - \xi_f$   $1,0 \cdot 10^{-2} - 2 \xi_f$   $\xi_f$

En divisant par le volume total ( $V_{tot} \approx 1 \text{ L}$ ) :  $[Sr^{2+}]_f = [Sr^{2+}]_i - x_f$   $[F^-]_f = [F^-]_i - 2x_{eq}$

$$\Rightarrow K^0 = \frac{1}{[Sr^{2+}]_f [F^-]_f^2} = \frac{1}{(1,0 \cdot 10^{-4} - x)(1,0 \cdot 10^{-2} - 2x)^2} \Rightarrow \text{polynôme du 3}^{\text{ème}} \text{ degré}$$

$\Rightarrow x_f = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Rq : transformation quasi-totale, prévisible avec la valeur de  $K^0$ )

$\Rightarrow [F^-]_f \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Sr^{2+}]_f$  quasi-nulle, on détermine sa valeur précise à partir de

$$K^0 : [Sr^{2+}]_f = \frac{1}{K^0 [F^-]_f^2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

### AUTRE METHODE :

si on suppose dès le départ que la transformation est quasi-totale (car  $K^\circ \gg 1$ )

$$\Rightarrow \xi_f \approx \xi_{\max} \Rightarrow \text{recherche du RL} \Rightarrow \xi_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\Rightarrow$  on en déduit la composition finale :  $n(\text{SrF}_2)_f = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$[\text{F}^-]_f \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Sr}^{2+}]_f = \frac{1}{K[\text{F}^-]_{\text{eq}}^2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{Sr}^{2+}]_i \text{ donc hypothèse de la}$$

transformation quasi-totale vérifiée)

$$4. [\text{F}^-]_i = c_1 V_1 / V_{\text{tot}} \approx c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Sr}^{2+}]_i = c_2 V_2 / V_{\text{tot}} \approx c_2 V_2 / V_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Sr}^{2+}]_i [\text{F}^-]_i^2} = 10^{10} > K \Rightarrow \text{évolution dans le sens inverse ... mais pas de solide dans}$$

l'état initial  $\Rightarrow$  **le système n'évolue pas, la composition reste inchangée ;**

**l'état final n'est pas un état d'équilibre**

### Exercice 10 : équilibre gazeux



Méthode dans le cas d'un mélange gazeux : prévoir une colonne supplémentaire pour faire le bilan de la quantité de matière de gaz totale dans chaque état (liée à la pression totale)

bilan en mol	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	=	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	$(n_{\text{gaz}})_{\text{total}}$
EI	0,0125 mol		0	0,0125 mol
EF	$0,0125 - \xi_f$		$2 \xi_f$	$0,0125 + \xi_f$ (mol)

(= état d'équilibre)

1. D'après la loi des gaz parfaits :  $pV = n_{\text{total}} RT$  avec  $p =$  pression finale totale = 0,39 bar

$$\Rightarrow \xi_f = \frac{pV}{RT} - 0,0125 = \frac{0,39 \times 10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298} - 0,0125 = 3,2 \text{ mmol}$$

2. Calculons les pressions partielles des gaz à l'équilibre (en bar) :

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{n_{\text{total}}} p = \frac{0,0125 - \xi_f}{0,0125 + \xi_f} \times 0,39 = 0,23 \text{ bar} \text{ (ou utiliser } p(\text{N}_2\text{O}_4)V = n(\text{N}_2\text{O}_4)RT)$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{n_{\text{total}}} p = \frac{2\xi_f}{0,0125 + \xi_f} \times 0,39 = 0,16 \text{ bar} \text{ (ou } p(\text{NO}_2) = p - p(\text{N}_2\text{O}_4) \text{)}$$

$$\text{On en déduit } K^\circ : K^\circ = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\circ}} \text{ avec } p^\circ = 1 \text{ bar} \Rightarrow K^\circ = \frac{0,16^2}{0,23} = 0,11$$

### Exercice 11 : équilibre avec des gaz, à pression constante

bilan en mol	$\text{C}(\text{s})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	=	$2 \text{CO}(\text{g})$	$(n_{\text{gaz}})_{\text{total}}$
EI	excès		0,050		0,010	0,060
EF	excès		$0,050 - \xi_f$		$0,010 + 2\xi_f$	$0,060 + \xi_f$

(= état d'équilibre car les 3 espèces coexistent)

1. Il faut comparer le quotient de réaction dans l'état initial à  $K^\circ$ .

$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} ; \text{ On calcule les pressions partielles des gaz dans l'état initial :}$$

$$(p_{\text{CO}})_i = \frac{(n_{\text{CO}})_i}{(n_{\text{gaz tot}})_i} \times p = \frac{0,010}{0,060} \times 1,0 = 0,17 \text{ bar et } (p_{\text{CO}_2})_i = \frac{(n_{\text{CO}_2})_i}{(n_{\text{gaz tot}})_i} \times p = \frac{0,050}{0,060} \times 1,0 = 0,83 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{0,17}{1}\right)^2}{\left(\frac{0,83}{1}\right)} = 0,03 < K^\circ \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct (consommation de } \text{CO}_2)$$

2. On utilise un excès de carbone solide  $\Rightarrow$  il en reste nécessairement dans l'état final. Dans l'état final, il y a donc coexistence de toutes les espèces apparaissant dans l'équation : l'état final est un état d'équilibre.

$$3. \text{ Il faut déterminer } \xi_f \text{ à partir de } K^\circ : K^\circ = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}}$$

On exprime les pressions partielles des gaz en fonction de  $\xi_f$  :

$$p(\text{CO}) = \frac{0,010 + 2\xi_f}{0,060 + \xi_f} \times p \text{ et } p(\text{CO}_2) = \frac{0,050 - \xi_f}{0,060 + \xi_f} \times p \text{ avec } p = 1,0 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{\left(\frac{0,010 + 2\xi_f}{0,060 + \xi_f}\right)^2}{\frac{0,050 - \xi_f}{0,060 + \xi_f}} \times \frac{p}{p^\circ} = \frac{(0,010 + 2\xi_f)^2}{(0,060 + \xi_f)(0,050 - \xi_f)} \Rightarrow \dots \Rightarrow 5,70 \times \xi_f^2 + 0,057 \xi_f - 5 \cdot 10^{-3} = 0$$

$\Rightarrow \xi_f = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  ; l'autre solution,  $-0,035 \text{ mol}$ , est physiquement impossible (évolution dans le sens direct)

**Composition du mélange gazeux :  $n(\text{CO})_f = 0,06 \text{ mol}$  et  $n(\text{CO}_2)_f = 0,025 \text{ mol}$**

Pression partielle des gaz :  $n(\text{gaz})_{\text{total}} = 0,06 + 0,025 = 0,085 \text{ mol}$

Fraction molaire des gaz :  $x(\text{CO}) = n(\text{CO}) / n(\text{gaz})_{\text{total}} = 0,71$  et  $x(\text{CO}_2) = 0,29$

d'où  $p(\text{CO}) = x(\text{CO}) p = 0,71 \text{ bar}$  et  $p(\text{CO}_2) = 0,29 \text{ bar}$

4. Pour que l'état final soit un état d'équilibre (pour lequel les pressions partielles sont liées par  $K^0$ ), il faut que du solide soit encore présent dans l'état final. D'après l'équation, il faut en introduire **plus de 0,050 mol**.

### Exercice 12 : solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau

Imaginons une solution saturée : elle est obtenue après dissolution de la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre par L de solvant (le reste est sous forme d'excès solide) ;

Bilan en mol (pour  $V = 1\text{L}$  de solution saturée)

	PhCOOH(s)	=	PhCOOH(aq)
EI	$n_0$ (excès)		0
EF	$n_0 - \xi_f$		$\xi_f$

(=état d'équilibre car les 2 espèces coexistent, il reste du solide en excès => on peut utiliser  $K^0$ )

$$K^0 = \frac{[\text{PhCOOH}]_f}{c^0} = \frac{\xi_f}{V \times c^0} \Rightarrow \xi_f = K^0 \times V \times c^0 = 0,028 \times 1 \times 1 = 0,028 \text{ mol}$$

Comme la quantité de solide dissoute est égale à  $\xi_f$ , on en déduit la masse maximale d'acide benzoïque dissoute :

$$m = \xi_f \times M = 0,028 \times 122 = \mathbf{3,4 \text{ g}}$$

### Exercice 13 : détermination conductimétrique du pKa

L'acide fluorhydrique réagit avec l'eau selon la réaction acido-basique :

	HF(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	$\rightleftharpoons$	F <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	
E.I.	0,010		-		0		0	mol.L <sup>-1</sup>
E.F.	0,010 - x		-		x		x	

À l'équilibre, la conductivité de la solution vaut :  $\sigma = \lambda_{\text{F}^-} [\text{F}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] = (\lambda_{\text{F}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) x$

On peut donc calculer l'avancement à l'équilibre (ATTENTION aux unités) :

$$\underbrace{x}_{\text{mol.m}^{-3}} = \frac{\underbrace{\sigma}_{\text{S.m}^{-1}}}{\underbrace{\lambda_{\text{F}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}_{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}}} \quad \text{A.N. } x = \frac{92.10^{-3}}{(55,4 + 349,85).10^{-4}} = 2,27 \text{ mol.m}^{-3} = \mathbf{2,27.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Or, par définition, } K_A = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \quad \text{donc } K_A = 0,010 \frac{x^2}{-x} \quad \text{A.N. } K_A = 6,67.10^{-4} \Rightarrow \mathbf{pK_A = 3,18}$$

### Exercice 14 : optimisation d'un procédé chimique

#### 1. Influence de T et p.

a)  $Q_r = K^0_{800} = 0,03$

b) Le quotient de réaction dans l'EI correspond à la valeur précédente, c'est-à-dire 0,03. Cette valeur est inférieure à la nouvelle constante d'équilibre car  $K^0_{800} < K^0_{1200}$ . On a donc  $Q_{r,i} < K^0_{1200} \Rightarrow$  le système évolue spontanément dans le sens direct (on forme davantage de H<sub>2</sub>).

$$c) Q_r = \frac{p(\text{CO}) p(\text{H}_2)^3}{p(\text{CH}_4) p(\text{H}_2\text{O}) (p^0)^2} = \frac{x(\text{CO}) x(\text{H}_2)^3}{x(\text{CH}_4) x(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{p^2}{(p^0)^2}$$

Si p augmente, Q<sub>r</sub> augmente aussi (fractions molaires et p° sont constantes)

d) L'état initial correspond à l'état d'équilibre précédent :  $Q_{r,i} = K^0_{1200} = 760$ . En diminuant la pression, on augmente Q<sub>r</sub> donc Q<sub>r</sub> devient supérieur à K<sup>0</sup><sub>1200</sub> :  $Q_r > K^0_{1200} \Rightarrow$  évolution dans le sens inverse (consommation de H<sub>2</sub>)

e) Pour optimiser le rendement (= obtenir un maximum de H<sub>2</sub>), il faut donc travailler à haute température et basse pression.

#### 2. Influence de la composition du mélange à T, p constants

$$Q_r = \frac{x(\text{CO}) x(\text{H}_2)^3}{x(\text{CH}_4) x(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{p^2}{(p^0)^2} = \frac{n(\text{CO}) n(\text{H}_2)^3}{n(\text{CH}_4) n(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{1}{(n_{\text{tot}})^2} \times \frac{p^2}{(p^0)^2}$$

a) Si on ajoute N<sub>2</sub>, seule n<sub>tot</sub> est modifiée : n<sub>tot</sub> augmente donc Q<sub>r</sub> diminue.

On a alors  $Q_r < K^0 \Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens direct

b) Si on ajoute CH<sub>4</sub>, on augmente n(CH<sub>4</sub>) et n<sub>tot</sub> ; ces grandeurs sont toutes les deux au dénominateur donc leur augmentation fait diminuer Q<sub>r</sub> :  $Q_r < K^0 \Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens direct

Remarque : la conclusion n'est pas évidente si on ajoute CO par exemple (modification du numérateur et du dénominateur, dans le même sens) ; une étude mathématique plus poussée serait alors nécessaire