

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Tester les bases

Exercice T3.1 : entropie standard de réaction

Les entropies standard de réaction sont calculées à l'aide de l'analogue de la loi de HESS pour l'entropie :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

$$1. \Delta_r S^\circ = 2S_{m,SO_3(g)}^\circ - 2S_{m,SO_2(g)}^\circ - S_{m,O_2(g)}^\circ$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r S^\circ = 2 \times 256,8 - 2 \times 248,2 - 205,2 = -188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$, cohérent car le nombre de moles de gaz diminue au cours de la réaction.

$$2. \Delta_r S^\circ = S_{m,CaO(s)}^\circ + S_{m,CO_2(g)}^\circ - S_{m,CaCO_3(s)}^\circ$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r S^\circ = 38,1 + 213,8 - 92,9 = 159 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$, cohérent car le nombre de moles de gaz augmente au cours de la réaction.

Exercice T3.2 : grandeurs standard de réaction

1. Pour déterminer l'expression et la valeur de K° , il faut pour cela déterminer au préalable les grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ permettant alors de calculer $\Delta_r G^\circ$ et donc K° .

- **Calcul de $\Delta_r H^\circ$** : en utilisant la loi de HESS.

$$\Delta_r H^\circ = +\Delta_f H_{C_2H_6(g)}^\circ - \Delta_f H_{C_2H_4(g)}^\circ - \Delta_r H_{H_2(g)}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{C_2H_6(g)}^\circ - \Delta_f H_{C_2H_4(g)}^\circ$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r H^\circ = -84,7 - 52,5 = -137,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Calcul de $\Delta_r S^\circ$** : en utilisant l'analogue de la loi de HESS.

$$\Delta_r S^\circ = S_{m,C_2H_6(g)}^\circ - S_{m,C_2H_4(g)}^\circ - S_{m,H_2(g)}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r S^\circ = 229,6 - 186,2 - 130,5 = -87,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- **Calcul de $\Delta_r G^\circ$** : dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de la température. On écrit donc :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r G^\circ = -137,2 \cdot 10^3 - 298 \times (-87,1) = -1,11 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il reste donc à calculer la constante thermodynamique d'équilibre, grâce à la relation suivante :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{AN : } K^\circ = \exp\left(-\frac{(-1,11 \cdot 10^5)}{8,314 \times 298}\right) = 2,8 \cdot 10^{19}$$

Puisque $K^\circ \gg 10^3$, l'équilibre de synthèse de l'éthane est *a priori* en faveur des produits car la réaction est thermodynamiquement favorable.

2. Le quotient réactionnel pour cet équilibre s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{C_2H_6(g)}}{a_{C_2H_4(g)} a_{H_2(g)}} = \frac{\frac{p_{C_2H_6}}{p^\circ}}{\left(\frac{p_{C_2H_4}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right)} = \frac{n_{C_2H_6}}{n_{C_2H_4} n_{H_2} n_{tot}} \cdot \frac{p}{p^\circ}$$

En partant d'un état d'équilibre ($Q_r = K^\circ$), une **augmentation de pression** provoque une **diminution** de Q_r . Il en découle que $Q_r < K^\circ$ soit $\Delta_r G < 0$. D'après le principe d'évolution spontanée, cela provoque une **évolution du système dans le sens direct** donc vers la formation de l'éthane $C_2H_6(g)$.

3. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, la relation de VAN'T HOFF donne :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Puisque d'après la première question, $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), il en découle que $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$ donc K° est une fonction décroissante de

la température. Une augmentation de température provoque alors une diminution de la constante thermodynamique d'équilibre, ce qui est défavorable à l'équilibre de formation de l'éthane $C_2H_6(g)$.

Exercice T3.3 : calculs de degrés de liberté

1.

ϕ	3	1 ϕ vapeur, 1 ϕ liquide et 1 ϕ solide
PI	5	$P; T; x_{H_2O(s)}; x_{H_2O(l)}; x_{H_2O(g)}$
R	5	$x_{H_2O(s)} = 1; x_{H_2O(l)} = 1; x_{H_2O(g)} = 1; 2 \text{ LAM indépendantes}$
C	0	
DL	0	

2.

ϕ	3	1 ϕ vapeur et 2 ϕ solides
PI	5	$P; T; x_{CaCO_3(s)}; x_{CaO(s)}; x_{CO_2(g)}$
R	4	$x_{CaCO_3(s)} = 1; x_{CaO(s)} = 1; x_{CO_2(g)} = 1; 1 \text{ LAM}$
C	0	
DL	1	

S'entraîner

Exercice T3.4 : équilibres simultanés ?

D'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$K_{(1)}^\circ = Q_{r,\text{éq}}^{(1)} = \frac{p^\circ}{p_{Cl_2(g)}^{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{(2)}^\circ = Q_{r,\text{éq}}^{(2)} = \frac{p^\circ}{p_{Cl_2(g)}^{\text{éq}}}$$

Ainsi, pour que les équilibres soient produits simultanément, il faut :

$$K_{(1)}^\circ = K_{(2)}^\circ \quad \text{donc} \quad \Delta_r G_{(1)}^\circ = \Delta_r G_{(2)}^\circ$$

Il faut donc une température T telle que :

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ - T \Delta_r S_{(1)}^\circ = \Delta_r H_{(2)}^\circ - T \Delta_r S_{(2)}^\circ$$

Soit :

$$T = \frac{\Delta_r H_{(1)}^\circ - \Delta_r H_{(2)}^\circ}{\Delta_r S_{(1)}^\circ - \Delta_r S_{(2)}^\circ}$$

Avec :

- $\Delta_r H_{(1)}^\circ = 2\Delta_f H_{CuCl(s)}^\circ - 2\Delta_f H_{Cu(s)}^\circ - \Delta_f H_{Cl_2(g)}^\circ = -274,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r S_{(1)}^\circ = 2S_{m,CuCl(s)}^\circ - 2S_{m,Cu(s)}^\circ - S_{m,Cl_2(g)}^\circ = -117,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\Delta_r H_{(2)}^\circ = 2\Delta_f H_{CuCl_2(s)}^\circ - 2\Delta_f H_{CuCl(s)}^\circ - \Delta_f H_{Cl_2(g)}^\circ = -165,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r S_{(2)}^\circ = 2S_{m,CuCl_2(s)}^\circ - 2S_{m,CuCl(s)}^\circ - S_{m,Cl_2(g)}^\circ = -179,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{Application numérique : } T = \frac{(-274,4 \cdot 10^3) - (-165,8 \cdot 10^3)}{-117,1 - (-179,3)} = -1745 \text{ K}$$

Les équilibres peuvent avoir lieu simultanément si et seulement si la température vaut -1745 K . Cela paraît difficile à mettre en œuvre : les équilibres ne peuvent avoir lieu simultanément dans le même système.

Exercice T3.5 : protéine

1. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[G(\text{dépliée})]}{[G(\text{repliée})]}$$

2. Dans l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\Delta_r G^\circ(37^\circ \text{C}) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 19,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. La constante thermodynamique d'équilibre se déduit de la question précédente, grâce à la relation :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$\text{Application numérique : } K^\circ = 4,75 \cdot 10^{-4}$$

L'équilibre est donc en faveur de **G** repliée à 37°C .

4. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, il vient :

$$\Delta_r G^\circ(69^\circ \text{C}) = \Delta_r H^\circ(37^\circ \text{C}) - T \Delta_r S^\circ(37^\circ \text{C})$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ(69^\circ\text{C}) = 210,9 \cdot 10^3 - (273 + 69) \times 616,7 = -11,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

La constante thermodynamique d'équilibre s'en déduit alors directement :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Application numérique : $K^\circ(69^\circ\text{C}) = \exp\left(-\frac{(-11,4)}{8,314 \times (69+273)}\right) \approx 1$

Ainsi, lorsque la température augmente, la protéine a tendance à se déplier davantage. Il s'agit donc bien d'une réaction endothermique, comme le montre directement la valeur positive de $\Delta_r H^\circ$.

Exercice 73.6 : stockage du dioxyde de carbone

1. Au vu des valeurs du tableau, lorsque la température augmente, la constante thermodynamique d'équilibre diminue. Sachant que, dans l'approximation d'ELLINGHAM, la relation de VAN'T HOFF donne :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

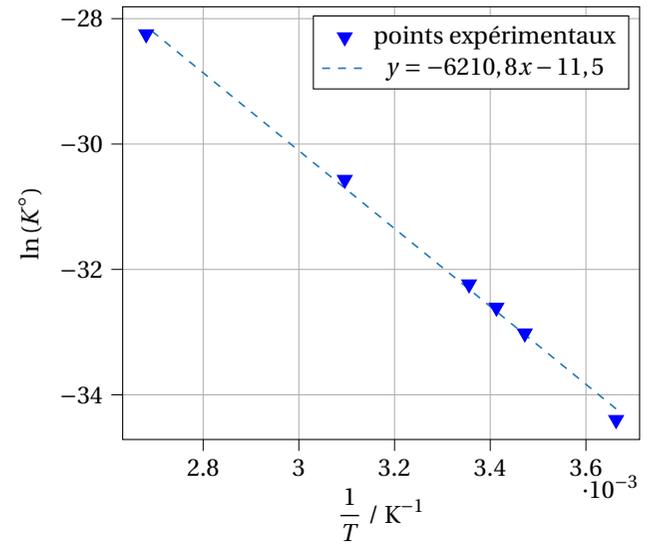
on déduit que la réaction est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$, $\ln K^\circ$ est fonction décroissante de T).

2. En repartant de la relation de VAN'T HOFF, il est possible de procéder à l'intégration :

$$\int d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante}$$

Il faut alors effectuer le tracé de $\ln K^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et sa régression linéaire.



De la valeur de la pente peut être déduit :

$$\frac{-\Delta_r H^\circ}{R} = 2621,5 \text{ K}^{-1} \quad \text{donc} \quad \Delta_r H^\circ = -21,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{p^\circ}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{c^\circ}$$

L'augmentation de la pression a pour effet de diminuer la valeur de Q_r . Ainsi, en partant d'un état d'équilibre ($Q_r = K^\circ$), une augmentation de pression provoque $Q_r < K^\circ$ donc $\Delta_r G < 0$. D'après le principe d'évolution spontanée, cela provoque une évolution du système dans le sens direct, donc de la solubilisation du dioxyde de carbone en phase aqueuse. Cela a pour effet d'augmenter la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans les océans, ce qui n'est pour le moins, pas bénéfique du tout.

Exercice 73.7 : détermination de grandeurs d'activation d'une isomérisation

1. Les grandeurs d'activation étant reliées par la relation $\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ$, l'équation d'EYRING devient :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{[\Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ]}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}}$$

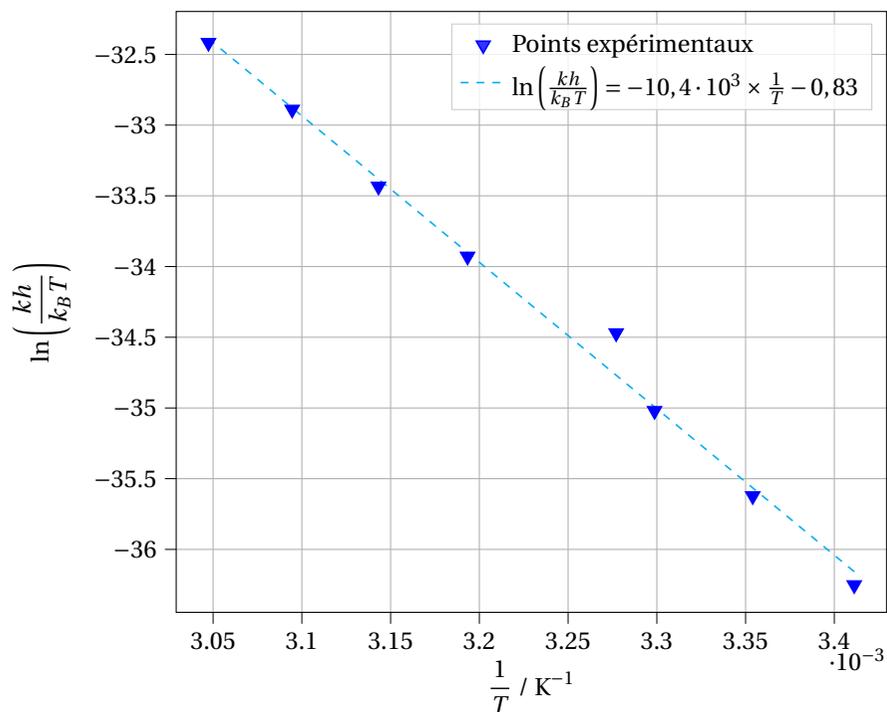
En appliquant la fonction logarithme pour chacun des membres de l'équation, on obtient la forme linéarisée de l'équation d'EYRING :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right)$$

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de remonter à l'enthalpie d'activation standard par la lecture de la pente $\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{R}\right)$ et à l'entropie d'activation standard par la lecture de l'ordonnée à l'origine $\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)$.

2. À l'aide du langage Python ou de la calculatrice, le tracé évoqué à la question précédente est effectué :



La régression linéaire donne :

$$\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{R} = +10,4 \cdot 10^3 \text{ K} \quad \text{donc} \quad \Delta^\ddagger H^\circ = 86,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} = -0,83 \quad \text{donc} \quad \Delta^\ddagger S^\circ = -6,90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le signe de $\Delta^\ddagger S^\circ$ montre une diminution du nombre de microétats accessibles dans le complexe activé ($\Delta^\ddagger S^\circ < 0$) en comparaison de la forme [B] : le complexe activé est géométriquement plus contraint.

Exercice 73.8 : calcination du carbonate de calcium

1. Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{a(\text{CaO}_{(s)}) a(\text{CO}_{2(g)})}{a(\text{CaCO}_{3(s)})} \quad \text{ou encore} \quad Q_r = \frac{p_{\text{CO}_{2(g)}}}{p^\circ}$$

2. La variance se calcule grâce au tableau suivant :

ϕ	3	1 ϕ vapeur et 2 ϕ solide
PI	5	$p; T; x_{\text{CaCO}_{3(s)}}; x_{\text{CaO}_{(s)}}; x_{\text{CO}_{2(g)}}$
R	4	$x_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1; x_{\text{CaO}_{(s)}} = 1; x_{\text{CO}_{2(g)}} = 1; 1 \text{ LAM}$
v	1	

Le nombre de degré de liberté correspond à la variance à laquelle on retranche les paramètres contraints.

ϕ	3	1 ϕ vapeur et 2 ϕ solide
PI	5	$p; T; x_{\text{CaCO}_{3(s)}}; x_{\text{CaO}_{(s)}}; x_{\text{CO}_{2(g)}}$
R	4	$x_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1; x_{\text{CaO}_{(s)}} = 1; x_{\text{CO}_{2(g)}} = 1; 1 \text{ LAM}$
C	1	La température est fixée.
DL	0	Si un paramètre intensif est changé, l'équilibre est rompu.

3. La constante thermodynamique d'équilibre se calcule à partir des grandeurs standard de réaction.

- *Enthalpie standard de réaction* : par la loi de HESS.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{CaO}_{(s)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CaCO}_{3(s)}} = -635 - 393 - (-1207) = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- *Entropie standard de réaction* : par l'analogie de la loi de HESS pour l'entropie.

$$\Delta_r S^\circ = S_{m,\text{CaO(s)}}^\circ + S_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - S_{m,\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ = 39,7 + 213,6 - 92,9 = 160,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- *Enthalpie libre standard de réaction à 298 K* :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 179 \cdot 10^3 - 298 \times 160,4 = 1,31 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La constante thermodynamique d'équilibre s'écrit comme :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{1,31 \cdot 10^5}{8,314 \times 298}\right) = 1,00 \cdot 10^{-23}$

4. Puisque que la variance vaut 1, si la température est fixée, cela signifie qu'il n'y a aucun degré de liberté. Autrement dit, la modification de tout autre paramètre remettra en cause l'équilibre, *ie.* provoquera une rupture d'équilibre. Ainsi, en jouant sur la pression et en la diminuant, il est possible de provoquer une rupture d'équilibre favorable à la formation des produits.

5. D'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

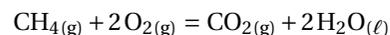
$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

Ainsi, pour une pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ valant 1 bar, $K^\circ = 1$ d'où $\Delta_r G^\circ = 0$. La température à laquelle se produit ce phénomène se détermine via la relation entre les trois grandeurs standard :

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

Application numérique : $T = \frac{179 \cdot 10^3}{160,4} = 1116 \text{ K}$

6. (a) La vapeur d'eau provient de la combustion du gaz naturel (méthane) :



- (b) La température ayant changé, il faut calculer la nouvelle valeur de la constante

thermodynamique d'équilibre :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right)$$

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(\frac{160,4}{8,314} - \frac{179 \cdot 10^3}{8,314 \times 1173}\right) = 2,56$ Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = x_{\text{CO}_2} \frac{p}{p^\circ}$$

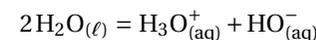
Application numérique : $Q_r = 0,60$

Ainsi, $Q_r < K^\circ$ donc le système évolue dans le sens direct. Par ailleurs, au vu du nombre de degré de liberté nulle (car la pression est imposé), l'équilibre est rompu donc la calcination est complète (réaction **totale**¹).

Approfondir

Exercice 73.9 : question ouverte

Les ions qui sont à l'origine de la conductivité de la solution sont les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et $\text{HO}^-(\text{aq})$ produits par la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$=$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{HO}^-(\text{aq})$
Éq	excès		x		x

La loi de KOLRAUSH donne :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ c_i$$

Donc ici, elle donne :

$$\sigma = \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})}^\circ\right) x \quad \text{d'où} \quad x = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})}^\circ}$$

$$x = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1. Oui oui, totale et non quantitative cette fois!

Ainsi, le produit ionique de l'eau à la température T de l'expérience vaut :

$$K_e(T) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}][\text{HO}^-_{(\text{aq})}]}{(c^\circ)^2} = \frac{x^2}{(c^\circ)^2} = 5,3 \cdot 10^{-15}$$

On en déduit que :

$$K_e(T) < K_e(25^\circ\text{C}) = 10^{-14}$$

Or on sait que la réaction d'un acide fort sur une base forte est **exothermique**². La réaction d'autoprotolyse est donc endothermique car c'est la réaction opposée : $\Delta_r H^\circ > 0$.

La loi de VAN'T HOFF précise que :

$$\frac{d \ln K_e^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

On en déduit donc que $T < 25^\circ\text{C}$. Il fait **plutôt froid** dans la pièce.

Exercice 73.10 : équilibre sous conditions

La quantité (fixée) de $\text{CuBr}_{(\text{s})}$ ajoutée est notée n_0 .

mol	$\text{CuBr}_{(\text{s})}$	+	$\frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{g})}$	=	$\text{CuBr}_{2(\text{s})}$
EI	n_0		n		0

Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{Br}_2}} \right)^{1/2}$$

D'après l'équation d'état du gaz parfait :

$$Q_r = \left(\frac{p^\circ V}{nRT} \right)^{1/2}$$

- Lorsque $n \rightarrow 0$: $Q_r \rightarrow +\infty$ donc $Q_r \gg K^\circ$. Le système évolue donc *a priori* dans le **sens indirect**. Cependant, puisque l'état initial ne contient pas de produit $\text{CuBr}_{2(\text{s})}$, l'équilibre est rompu et aucune évolution ne peut être observée.

D'après l'équation d'état du gaz parfait, la pression augmente **linéairement** avec n :

$$p = n \cdot \underbrace{\frac{RT}{V}}_{\text{constante}}$$

2. culture...

- Lorsque n augmente, Q_r diminue jusqu'à atteindre $Q_r = K^\circ$ et il vient :

$$Q_r = K^\circ \quad \text{donc} \quad \frac{p^\circ V}{nRT} = K^{\circ 2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{n = \frac{p^\circ V}{K^{\circ 2} RT}}$$

$$\text{Application numérique : } n = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 2,24 \cdot 10^{-3}}{(1,12)^2 \times 8,314 \times 550} = 39 \text{ mmol}$$

- Lorsque l'équilibre est atteint, l'augmentation de n provoque la diminution de $n_{\text{CuBr}_{(\text{s})}}$. La pression se calcule alors avec la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$Q_r = K^\circ = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{Br}_2}} \right)^{1/2} = \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{p = \frac{p^\circ}{K^{\circ 2}}}$$

$$\text{Application numérique : } p = \frac{1,0}{1,12^2} = 800 \text{ mbar}$$

- Lorsque $n_{\text{CuBr}_{(\text{s})}} = 0$, une nouvelle rupture d'équilibre se produit. La réaction est totale, la quantité n_1 de $\text{CuBr}_{(\text{s})}$ a été consommée de moitié (cf. jeu des nombres stœchiométriques). Au point de rupture :

$$K^{\circ 2} = \frac{p^\circ V}{\left(n - \frac{n_1}{2}\right) RT} \quad \text{d'où} \quad \boxed{n = \frac{n_1}{2} + \frac{p^\circ V}{K^{\circ 2} RT}}$$

$$\text{Application numérique : } n = 0,1 + \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 2,24 \cdot 10^{-3}}{(1,12)^2 \times 8,314 \times 550} = 139 \text{ mmol}$$

Après le point de rupture, la pression est une fonction affine de n selon, encore une fois, l'équation d'état du gaz parfait :

$$p(n) = \left(n - \frac{n_1}{2}\right) \cdot \underbrace{\frac{RT}{V}}_{\text{constante}}$$

L'allure du graphe $p = f(n)$ est alors la suivante :

