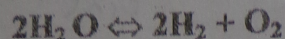


Série équilibre chimiqueSérie de TD : Les équilibres chimiques

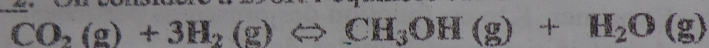
Exercice n°1: On réalise la réaction suivante en phase gazeuse dans une enceinte de volume 10 litres à $T = 1227^\circ\text{C}$.



La quantité initiale d'eau est de 5.8 moles elle devient égale à 2 moles à l'équilibre.

- 1- Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?
- 2- Déterminer le coefficient de dissociation α de H_2O et le pourcentage de H_2O dissocié à cette température.
- 3- Calculer la pression totale dans l'enceinte à l'équilibre et la constante d'équilibre K_p . ✓
- 4- Déterminer K_c en fonction du volume du récipient.
- 5- Dans quel sens va se déplacer l'équilibre si:
 - a- On augmente la pression.
 - b- On diminue la concentration de O_2 .
 - c- On augmente la concentration de H_2O .
- 6- Calculer la variation d'enthalpie libre à 1227°C . ✓

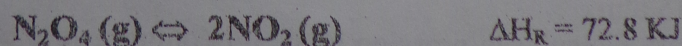
Exercice n°2: On considère à 298K l'équilibre suivant:



En partant d'une mole de CO_2 et de 3 moles de H_2 , on constate qu'à l'équilibre 48% du CO_2 initial a réagi et la pression totale est alors égale à 1atm.

- 1- Déterminer les pressions partielles des différents constituants à l'équilibre.
- 2- Quelle est la valeur de la constante K_p ? Déduire la valeur de K_c .
- 3- Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction sachant que la variation d'entropie de la réaction $\Delta S_R^\circ = -165.54 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 4- Comment doit-on agir sur la pression totale pour favoriser la formation de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$? Justifier.
- 5- Comment doit-on agir sur la température pour déplacer l'équilibre dans le sens 2 ? Justifier.

Exercice n°3: La réaction de dissociation de N_2O_4 s'effectue à 45° selon l'équilibre homogène suivant :



On introduit $3 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ dans un récipient de 0.5 litres. Lorsque l'équilibre est atteint la pression dans le récipient est de 0.25 atm.

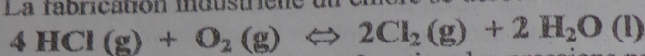
2406 2014

1- Compléter le tableau suivant:

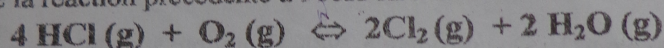
Composés	N ₂ O ₄	NO ₂
T = 0		
T équilibre		
Fraction molaire X _i	0,25	0,75

- 2- Calculer le coefficient de dissociation de N₂O₄.
 3- Donner l'expression de K_p. Calculer K_p et K_c à 45°C.
 4- Calculer K_p à 21°C. Ce résultat était-il prévisible ? Justifier.
 5- Si la réaction se déroule sous la pression totale de 2 atm, la dissociation de N₂O₄ est-elle favorisée ? Justifier. (dissociation)
 $R = 8,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exercice n°4 : La fabrication industrielle du chlore se déroule à 298K comme suit:



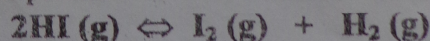
- 1- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles.
 2- Calculer la variation d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction.
 3- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_p à 298K et conclure.
 4- On réalise la réaction précédente à 900K on a alors:



- a- Exprimer K_p en fonction des pressions partielles.
 b- Ayant initialement 3 moles de HCl et 2 moles de O₂ et en appelant x le nombre de moles de O₂ ayant réagi, exprimer la pression partielle de Cl₂ en fonction de x et de la pression totale P à l'équilibre.
 c- Calculer la pression totale P sachant que K_p = 0,28 et x = 0,47.
 d- Comment doit varier P pour augmenter la production de Cl₂ ?

Données: $\Delta H_f^\circ (\text{HCl g}) = -92,38 \text{ K J mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O l}) = -286,87 \text{ K J mol}^{-1}$
 $\Delta S_R^\circ = -365,24 \text{ J K}^{-1}$ $R = 8,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exercice n°5 (facultatif): Dans un récipient vide de 6 l, on introduit 2 moles d'acide iodhydrique (HI). La température est maintenue à 627°C. L'équilibre suivant s'établit :



A l'équilibre la somme des pressions partielles d'iode et d'hydrogène est égale à 6,15 atm.

- 1- Calculer la pression totale à l'équilibre et le coefficient de dissociation de HI ainsi que la constante d'équilibre K_p.
 2- Quelle serait la composition du mélange à l'équilibre si le mélange initial était formé de 2 moles de HI et d'1 mole de I₂ ?
 Les résultats sont-ils compatibles avec les prévisions qualitatives que l'on pouvait faire ?

24 06 2014

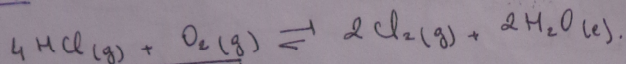
Quelques corrigés de la série équilibre chimique

SNV

Corrigé de l'exercice N°4.

(des équilibres chimiques)

ex 04



1°/

$$K_P = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

2°/

$$\Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_l - 4 \Delta H_f^\circ(\text{HCl})_g$$

$$\Delta H_R^\circ = -204,22 \text{ kJ}$$

A.N:

$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot (-286,87) - 4 \cdot (-92,38)$$

Calcul de ΔG_R° (enthalpie libre de la réaction).

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ$$

A.N:

$$\Delta G_R^\circ = -204,22 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-365,24)$$

$$\Delta G_R^\circ = -95,378 \text{ kJ}$$

3°/ Valeur de la constante d'équilibre K_P à 298 K:

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_P \Rightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}$$

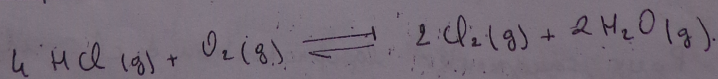
$$K_P = e^{-\Delta G_R^\circ / RT}$$

A.N:

$$K_P = e^{-\frac{-95,378 \cdot 10^3}{8,32 \cdot 298}}$$

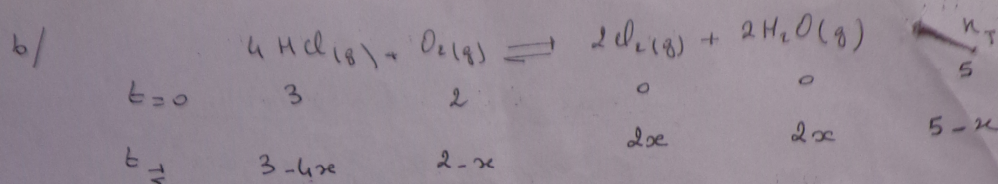
$$K_P = 5,09 \cdot 10^{16}$$

4°/

a/ K'_P en fonction des pressions partielles:

$$K'_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

2406 2014



$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{2x}{5-x} \cdot P_T \quad (X_{\text{Cl}_2} \text{ à l'équilibre}) = \frac{n_{\text{Cl}_2}(\text{à l'éq})}{n_T}$$

c/ Calcul de la pression totale (P_T)

$$K'_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T \\ P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T \\ P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_T \\ P_{\text{HCl}} = X_{\text{HCl}} \cdot P_T \end{cases}$$

$$K'_P = \frac{(X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T)^2 (X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T)}{(X_{\text{O}_2} \cdot P_T) (X_{\text{HCl}} \cdot P_T)^4}$$

$$K'_P = \frac{\left(\frac{2x}{5-x} \cdot P_T\right)^2 \left(\frac{2x}{5-x} \cdot P_T\right)}{\left(\frac{2-x}{5-x} \cdot P_T\right) \left(\frac{3-4x}{5-x} \cdot P_T\right)^4} = \frac{(2x)^4 (5-x)}{(3-4x)^4 (2-x)} \cdot \frac{1}{P_T}$$

Donc :

$$P_T = \frac{(2x)^4 (5-x)}{(3-4x)^4 (2-x) \cdot K'_P}$$

A.N :

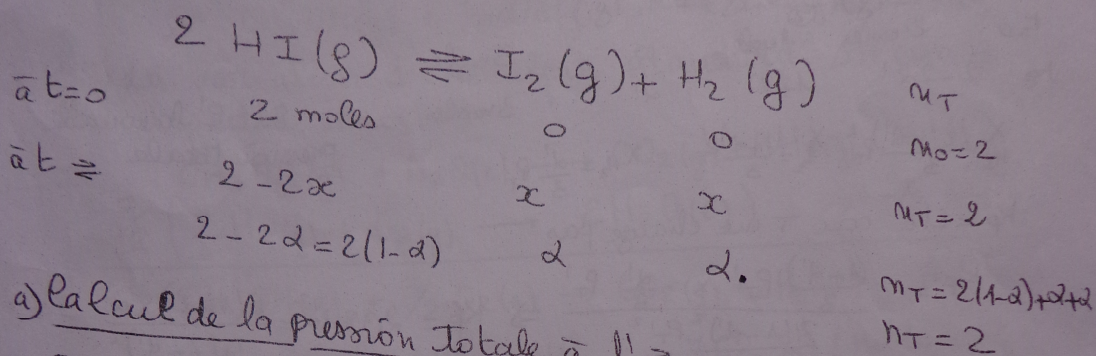
$$P_T = \frac{(2 \cdot 0,47)^4 (5-0,47)}{(3-4 \cdot 0,47)^4 (2-0,47)}$$

$$P_T = 5,25 \text{ atm}$$

d/ Pour augmenter la production de Cl_2 , il faut augmenter la P_T (sens de diminution de nombre de moles gazeuses).

24/06/2014

Corrigé de l'exercice n°5
de la série "Les équilibres chimiques"
est 05°



a) Calcul de la pression totale à l'équilibre

Donc $n_T = n_0 = 2$ moles

$$P_T = \frac{n_T R T}{V} = \frac{n_0 R T}{V}$$

$$P_T = P_0 = \frac{2 \times 0,082 (273 + 627)}{2}$$

$$P_T = P_0 = 24,5 \text{ Atm}$$

b) Calcul du coefficient de dissociation de HI

$$P_T = 24,5 \text{ Atm}$$

$$P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 6,15 \text{ Atm}$$

$$\text{et } P_i = X_i P_T = \frac{n_i}{n_T} P_T$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{x}{2} P_T$$

$$\text{et } P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 6,15 \text{ Atm} \Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{6,15}{2} = 3,075 \text{ Atm}$$

$$P_{\text{HI}} = \frac{2(1-x)}{2} P_T \Rightarrow P_{\text{HI}} = (1-x) P_T$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{x}{2} P_T \Rightarrow 3,075 = \frac{x}{2} \times 24,5 \Rightarrow \boxed{\alpha = 0,25}$$

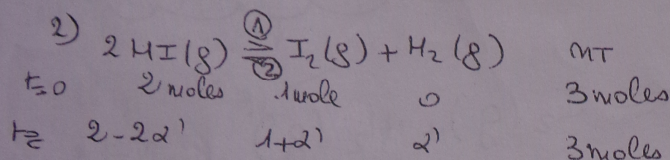
24062014

c) Calcul de K_p .

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = \frac{\frac{\alpha}{2} P_T \times \frac{\alpha}{2} P_T}{(1-\alpha)^2 P_T^2}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} \text{ avec } \alpha = 0,25$$

$$K_p = 2,78 \cdot 10^{-2}$$

Soit P' la nouvelle pression totale

$$X_{HI} = \frac{2(1-\alpha')}{3} P' \quad X_{I_2} = \frac{(1+\alpha')}{3} P' \quad X_{H_2} = \frac{\alpha'}{3} P'$$

 $K_p = \text{cte}$ car T ne change pas

$$K_p = \frac{\frac{(1+\alpha')}{3} P' \times \frac{\alpha'}{3} P'}{\frac{2(1-\alpha')^2}{9} P'^2} \Rightarrow K_p = 2,78 \cdot 10^{-2} = \frac{(1+\alpha') \times \alpha'}{4(1-\alpha')^2}$$

$$K_p = \frac{(1+\alpha') \times \alpha'}{4(1-\alpha')^2} = 2,78 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \alpha' = 0,084$$

la composition du mélange à l' \rightleftharpoons .

$$n_{HI} = 2(1-\alpha') \quad n_{HI} = 1,83 \text{ moles}$$

$$n_{I_2} = 1+\alpha' \quad n_{I_2} = 1,084 \text{ moles}$$

$$n_{H_2} = \alpha' \quad n_{H_2} = 0,084 \text{ moles}$$

$$\alpha = 0,25$$

$$\alpha' = 0,084$$

 $\alpha' < \alpha$ après addition de I_2

* Le résultat était prévisible. Car la loi de Lechatellier dit que l'addition de I_2 fait déplacer l' \rightleftharpoons dans le sens de disparition du constituant ajouté en excès. Donc ici vers le sens ②. \rightleftharpoons se déplace vers le sens ②, la dissociation de HI va diminuer d'où $\alpha' \searrow$.
Donc $\alpha' < \alpha$.

24062014