

TD 3 : EQUILIBRES CHIMIQUES

Dans les exercices qui suivent et sauf mention contraire, on considèrera tous les solides comme étant non miscibles entre eux.

Exercice 1

Soit la réaction $A_{\text{gaz}} + B_{\text{gaz}} \leftrightarrow C_{\text{gaz}} + D_{\text{gaz}}$ réalisée à 298 K caractérisée par une variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{298} = -2722 \text{ J.mol}^{-1}$.

a. Calculer la constante d'équilibre K à 298 K.

b. Quel est le sens d'évolution du système à 298 K :

- si initialement $P_A = P_B = P_C = P_D = 1 \text{ bar}$
- si initialement $P_A = P_B = 1 \text{ bar}$ $P_C = P_D = 1,5 \text{ bar}$
- si initialement $P_A = P_B = 1 \text{ bar}$ $P_C = P_D = 2 \text{ bars}$
- si initialement $P_A = P_B = 1 \text{ bar}$ (A et B seuls corps présents)

Exercice 2

Soit la réaction de dissociation $2A_{\text{gaz}} \leftrightarrow B_{\text{gaz}}$ caractérisée à 298 K par la constante $K_{298}=1,5$.

a. Calculer $\Delta_r G^\circ_{298}$ pour cette réaction.

b. Quel est le sens d'évolution du système à $T = 298 \text{ K}$ en partant de $P_A = P_B = 1 \text{ bar}$?

c. Si initialement seul A est présent avec $P_A = 2 \text{ bar}$, à partir de quelle valeur P_B le système évolue-t-il dans le sens 2, si l'on travaille à pression constante ?

Exercice 3 : Lois de déplacement des équilibres**1/ Influence de la température**

a. Soit la réaction : $H_2O_{\text{gaz}} + CO_{\text{gaz}} \leftrightarrow CO_2_{\text{gaz}} + H_2_{\text{gaz}}$ $\Delta_r H^\circ_{800} = -35,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A partir du système à l'équilibre à 800 K, on élève la température. Quelle sera l'évolution du système ?

b. Mêmes questions pour le système suivant à l'équilibre à 1000 K :

**2/ Influence de la pression**

Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur les systèmes suivants à l'équilibre:

a. $H_2O_{\text{gaz}} + CO_{\text{gaz}} \leftrightarrow CO_2_{\text{gaz}} + H_2_{\text{gaz}}$

b. $PCl_5_{\text{gaz}} \leftrightarrow PCl_3_{\text{gaz}} + Cl_2_{\text{gaz}}$

c. $2 \text{ C}_{\text{sol.}} + O_{2 \text{ gaz}} \leftrightarrow 2 \text{ CO}_{\text{gaz}}$

3/ Influence d'une augmentation de la quantité de l'un des constituants du système

a. A T et V constants, prévoir l'évolution des systèmes suivants :

➤ $H_2O_g + CO_g \leftrightarrow CO_2_g + H_2_g$ si à partir de la position d'équilibre atteinte, on ajoute du CO

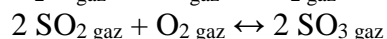
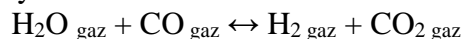
➤ $2C_{\text{sol.}} + O_{2 \text{ g}} \leftrightarrow 2 \text{ CO}_g$ si à partir de la position d'équilibre atteinte, on ajoute du CO / du $C_{\text{sol.}}$ / du O_2

➤ $CaCO_3_{\text{sol.}} \leftrightarrow CaO_{\text{sol.}} + CO_{2 \text{ g}}$ si à partir de la position d'équilibre atteinte on ajoute du CO_2

b. Mêmes questions pour les mêmes exemples si l'on travaille à T et P constantes.

4/ Influence de l'introduction d'un gaz chimiquement inerte

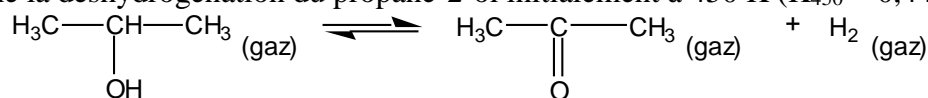
a. Prévoir l'évolution du système si à la position d'équilibre atteinte on ajoute de l'azote, à T et V constants, pour les systèmes suivants :



b. Mêmes questions si l'on effectue l'ajout d'azote à T et P constantes.

Exercice 4 : Équilibre homogène

On examine la déshydrogénation du propane-2-ol initialement à 450 K ($K_{450} = 0,44$)



On appellera α le degré de déshydrogénation de l'alcool lorsque l'équilibre est atteint.

a. Exprimer littéralement la constante d'équilibre K en fonction de la pression totale à l'équilibre et de α .

b. Calculer le coefficient de déshydrogénation α à 450 K si la pression totale à l'équilibre vaut:

* 1 bar

* 0,4 bar

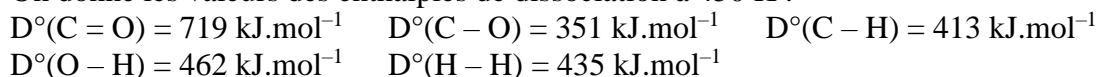
Justifier les différences de valeurs de α entre ces 2 conditions opératoires par application des lois de modération de Le Chatelier.

c. Calculer les pressions partielles des constituants à l'équilibre dans chaque cas du b.

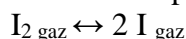
d. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de déshydrogénation du propane-2-ol à 450 K.

e. En admettant que le $\Delta_r H^\circ$ puisse être considéré comme indépendant de la température dans le domaine 450-650 K, en déduire à 650 K la valeur de K . Justifier les écarts entre K_{450} et K_{650} .

On donne les valeurs des enthalpies de dissociation à 450 K :

**Exercice 5 :**

A température élevée, l'iode diatomique initialement pur se dissocie selon la réaction :



a. Cette réaction est étudiée à pression constante $P = 1$ bar. On mesure les densités du mélange gazeux à l'équilibre par rapport à l'hydrogène H_2 dans les mêmes conditions de température et de pression : à 1300 K, $d = 101,6$ et à 1200 K, $d = 112,4$.

En déduire à ces deux températures :

- le coefficient de dissociation de I_2
- la constante d'équilibre K
- l'enthalpie libre standard de réaction

b. Que valent $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ qu'on supposera indépendants de la température ? Justifier le signe de $\Delta_r S^\circ$.

c. Dans une autre expérience, on introduit 12,7 g de I_2 dans un récipient de volume 9,91 l, indéformable, initialement vide de tout gaz, maintenu à 1200 K.

Déterminer la pression totale et les pressions partielles à l'équilibre.

Donnée : $M(\text{I}) = 126,9$ g/mol

Exercice 6 :

On considère l'équilibre homogène réalisé à 250°C :



a. On chauffe à 250°C une certaine quantité de PCl_5 pur dans un récipient de 12 l indéformable. A l'équilibre, on a 0,21 moles de PCl_5 , 0,32 moles de PCl_3 et 0,32 moles de Cl_2 . Quel était le nombre de moles initial n_0 de PCl_5 ?

b. Calculer :

- le coefficient de dissociation α de PCl_5 à l'équilibre
- la pression initiale P_{ini} et la pression totale à l'équilibre
- la constante d'équilibre

c. On réalise cette fois l'équilibre à pression constante, égale à P_{ini} (1,92 bar) mais toujours à 250°C. Calculer le nouveau coefficient de dissociation α de PCl_5 . Comparer cette valeur à celle trouvée précédemment et justifier à l'aide des lois de déplacement des équilibres.

Exercice 7 : Équilibre hétérogène

On considère l'équilibre : $\text{CaCO}_3_{\text{sol}} \rightleftharpoons \text{CaO}_{\text{sol}} + \text{CO}_2_{\text{g}}$

a. La pression de CO_2 en bar à l'équilibre en fonction de la température est donnée par la relation:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}\right) = 4,390 - \frac{5150}{T}$$

En déduire les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour la réaction de décomposition de CaCO_3 (on négligera leur variation avec la température).

b. Calculer la constante d'équilibre K à 900°C.

c. A 900°C, prévoir le sens d'évolution du système si :

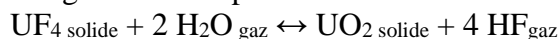
- initialement seul est présent CaCO_3 dans un récipient indilatable vide de tout gaz
- initialement CaCO_3 et CaO sont présents et $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar
- initialement CaCO_3 et CaO sont présents et $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar
- initialement CaCO_3 et CaO sont présents et $P_{\text{CO}_2} = 1,5$ bar
- initialement CaCO_3 est le seul solide présent et $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar
- initialement CaCO_3 est le seul solide présent et $P_{\text{CO}_2} = 1,5$ bar

d. Dans un récipient indéformable de 1 l maintenu à 900°C, initialement vide de tout gaz, on introduit d'abord $5 \cdot 10^{-3}$ mol de CaCO_3 puis $2 \cdot 10^{-2}$ mol de CaCO_3 .

Décrire en termes de nombre de moles l'état final du système pour ces deux cas.

Exercice 8 :

Le tétrafluorure d'uranium réagit avec la vapeur d'eau suivant la réaction :



a. Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des pressions partielles.

b. On étudie la réaction d'hydrolyse à partir d'un excès de UF_4 sous pression constante ($P_0 = 1$ bar) dans un récipient où l'on introduit une mole d'eau. On appelle α la fraction molaire d'eau ayant réagi à l'équilibre. Exprimer K en fonction de α . Sachant que dans les conditions précédentes $\alpha = 0,02$ à 227°C et $\alpha = 0,1$ à 427°C, calculer K à ces 2 températures et $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'hydrolyse dont on négligera la variation avec la température.

Exercice 9 :

On considère la réaction de décomposition thermique d'un excès d'hydrogène-carbonate de sodium NaHCO_3 (communément appelé bicarbonate de soude) initialement seul corps présent :



La pression totale P régnant dans l'enceinte à l'équilibre a été mesurée en fonction de la température.

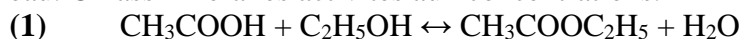
T (K)	303	323	343	363	373	383
P (mm Hg)	6	30	120	414	731	1253

a. Exprimer littéralement K en fonction de P . Déterminer graphiquement à l'aide du tableau précédent $\Delta_r H^\circ$ et le $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de décomposition (on négligera leur variation avec T).

b. Dans un récipient de 1 l où l'on a fait préalablement le vide, on introduit 2 g de NaHCO_3 et on chauffe jusqu'à obtenir une pression de 1 bar. Quelle est alors la composition du système ? Même question, si on a initialement 5 g de NaHCO_3 .

Exercice 10 : Equilibre en phase liquide homogène

On fait réagir à 25°C, 1,5 mole d'acide acétique sur 1,5 mole d'éthanol dans 1 l de solvant ne participant pas à la réaction réalisée en phase liquide homogène. A l'équilibre, il s'est formé 1 mole d'eau. On assimilera les activités aux concentrations.



a. Calculer la constante d'équilibre K_1 de cette réaction.

b. Au mélange précédent à l'équilibre, on ajoute 54 ml d'eau.

Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ? Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

c. Au mélange initial à l'équilibre, on ajoute 0,5 mole d'acide acétique, mêmes questions qu'en b.

d. On mélange dans le même solvant une mole d'acide acétique avec une mole d'éthanol et une mole de méthanol. Les 2 équilibres 1 et 2 se produisent simultanément.

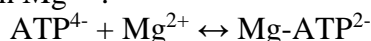


Sachant qu'à l'équilibre il s'est formé 0,86 mole d'eau, calculer la composition du mélange à l'équilibre.

e. En déduire la constante d'équilibre K_3 de la réaction :

**Exercice 11 :**

Dans les milieux physiologiques, l'ATP n'existe pratiquement pas sous sa forme libre, mais sous forme de son complexe avec l'ion Mg^{2+} .



a. Calculer la constante de cet équilibre ainsi que la concentration des trois espèces à l'équilibre lorsque l'on part d'un mélange contenant $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d' ATP^{4-} et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions Mg^{2+} .

b. En déduire le sens dans lequel va évoluer le système pour atteindre l'état d'équilibre.

Espèce (mol.l^{-1})	Mélange I	Mélange II	Mélange III
$[\text{Mg} - \text{ATP}^{2-}]$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Mg}^{2+}]$	10^{-4}	10^{-3}	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$[\text{ATP}^{4-}]$	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

c. Lorsqu'un équilibre est atteint on augmente la température. Que va-t-il se passer ?

Données : à $T = 300 \text{ K}$ $\Delta_r H^\circ = + 18,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = + 193 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 12 :

Le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a plusieurs utilisations thérapeutiques. C'est un composé solide de masse molaire $M = 310 \text{ g.mol}^{-1}$ qui se dissout faiblement dans l'eau en donnant des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} .

Son produit de solubilité est $K_S = 1,3 \cdot 10^{-29}$.

Quelle quantité (en g) de phosphate de calcium peut-on dissoudre :

a. dans 1 litre d'eau pure ?

b. dans 1 litre d'eau contenant déjà 0,1 mole de CaCl_2 (très soluble) ?