

Solutions des exercices

Equilibres chimiques

Prof, Mourad AMARA

Exercice 1

On effectue la réaction suivante en introduisant 1 mole de PCl_5 dans un récipient initialement vide de capacité V de 10 L et à une température de 523 °C.



1- Sachant qu'à l'équilibre 47 % de PCl_5 s'est dissocié, déterminer :

- a) la composition du mélange (nombres de moles des constituants).
- b) la pression totale du mélange.
- c) les constantes d'équilibre K_p et K_c .

2- Exprimer K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale du mélange gazeux.

3- Pour quelle pression totale aura-t-on 80 % de PCl_5 dissocié ? Ce résultat est-il prévisible ?

On donne : $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Correction de l'exercice 1



$V = 10 \text{ L}$ et $T = 796 \text{ K}$

1-a-)

nbre de moles	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	n_T
à t_0	$n_0 = 1$	0	0	1
à t_{eq}	$n_0 - x = n_0(1 - \alpha) = 0,53$	$x = (n_0 \alpha) = 0,47$	$x = (n_0 \alpha) = 0,47$	$n_0 + x = n_0(1 + \alpha) = 1,47$

À l'équilibre 47 % de PCl_5 s'est dissocié \Rightarrow le coefficient de dissociation $\alpha = 0,47$.

Sachant que :

$$\alpha = \frac{n_{(\text{PCl5 dissocié})}}{n_0} = \frac{x}{n_0} \quad \text{d'où : } x = n_0 \cdot \alpha = 0,47 \text{ mole.}$$

Donc la composition du mélange à l'équilibre (voir tableau) est:

$$n_{(\text{PCl5})} = 0,53 \text{ mole}$$

$$n_{(\text{PCl3})} = n_{(\text{Cl2})} = 0,47 \text{ mole}$$



1-b-)

La pression totale (P_T) = ? On a : $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,47 \cdot 0,082 \cdot 796}{10} = 9,6 \text{ atm}$$

1-c-)

Les constantes d'équilibre K_p et K_c ?

$$K_p = \frac{P_{(\text{PCl}_3)} \cdot P_{(\text{Cl}_2)}}{P_{(\text{PCl}_5)}} = \frac{\left(\frac{n_{(\text{PCl}_3)}}{n_T} \cdot P_T \right) \left(\frac{n_{(\text{Cl}_2)}}{n_T} \cdot P_T \right)}{\left(\frac{n_{(\text{PCl}_5)}}{n_T} \cdot P_T \right)} = \frac{n_{(\text{Cl}_2)}^2 \cdot P_T}{(n_{(\text{PCl}_5)} \cdot n_T)}$$

car $n_{(\text{PCl}_3)} = n_{(\text{Cl}_2)}$

$$K_p = \frac{0,47^2 \cdot 9,6}{(0,53 \cdot 1,47)} = 2,72$$

Remarque : on peut calculer K_p à partir des pressions partielles :

$$P_{(\text{PCl}_3)} = P_{(\text{Cl}_2)} = (0,47 / 1,47) \cdot 9,6 = 3,07 \text{ atm}$$

$$P_{(\text{PCl}_5)} = (0,53 / 1,47) \cdot 9,6 = 3,46 \text{ atm} \quad \Rightarrow K_p = (3,07)^2 / 3,46 = 2,72$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

avec $\Delta n = (2)-1=1$

$$K_c = 2,72 / (0,082 \cdot 796) = 0,04$$



2-) K_p en fonction de α et P_T .

$$K_p = \frac{P_{(\text{PCl}_3)} \cdot P_{(\text{Cl}_2)}}{P_{(\text{PCl}_5)}} \Rightarrow K_p = \frac{\left((n_0 \alpha) / (n_0 (1 + \alpha))^2 \cdot P_T^2 \right)}{\left((n_0 (1 - \alpha)) / (n_0 (1 + \alpha)) \cdot P_T \right)} \Rightarrow K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P_T$$

3-) $P_T = ?$ pour une dissociation de PCl_5 de **80 %**.

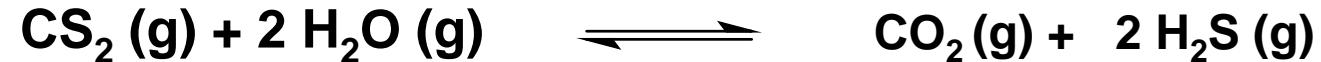
K_p ne varie qu'avec la température, donc en appliquant la relation précédente (question 2) :

$$P_T = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} \cdot K_p \Rightarrow P_T = 2,72 \cdot \frac{1 - 0,8^2}{0,8^2} = 1,53 \text{ atm}$$

Ce résultat est prévisible. En effet, si $\alpha \uparrow$ l'équilibre se déplacera dans le sens (1) **de dissociation** ; c'est le sens d'augmentation du nombre de moles gazeuses :
⇒ diminution de la pression totale.

Exercice 2

On réalise l'équilibre homogène suivant à une température de 373 K, sous une pression P de 1 atm.



$$\Delta H^\circ = - 65,46 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = - 6,82 \text{ kJ}$$

- 1) Calculer la constante d'équilibre K_p , à $T_1 = 373$ K.
- 2) En appliquant les lois de déplacement de l'équilibre, préciser l'influence :
 - de la diminution de la pression.
 - de l'augmentation de la température.
 - de l'ajout de CO_2 .

3) On réalise la réaction précédente à une température T_2 , on obtient à l'équilibre les résultats montrés dans le tableau de mesure suivant :

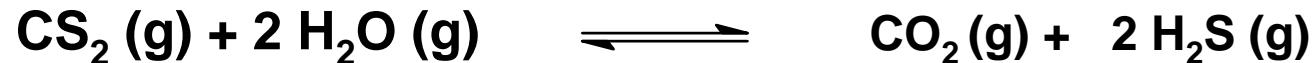
a) Compléter ce tableau.

Nombre de moles	CS ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	n _T
A l'état initial (t_0)	0	0	2,5
A l'état d'équilibre (teq)	0,36	0,64

b) Calculer la constante d'équilibre K_{p2} à la température T₂

c) Calculer la température T₂. On admettra que ΔH_R° de cette réaction est constant dans le domaine de température considéré. Ce résultat est-t-il prévisible ?

Correction de l'exercice 2



$$\Delta H^\circ = -65,46 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -6,82 \text{ kJ}$$

1-)

$Kp_1 = ?$ à $T_1 = 373 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm.}$

On sait que : $\Delta G^0 = -RT \ln Kp$

alors

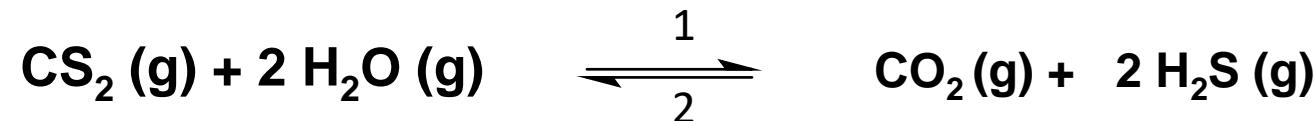
$$K_p = e^{(-\Delta G^\circ / RT)}$$

\Rightarrow

$$K_p = \exp(-6,82 / (8,32 \cdot 10^{-3}) \cdot 373) = 9$$

$$\Delta H^\circ = -65,46 \text{ kJ}$$

2-)



	Sens favorisé	Justification
diminution de P_T	Aucun	La variation du nombre de moles gazeuses $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$
augmentation de T	Sens 2	L'équilibre évolue dans le sens endothermique
augmentation du CO_2	Sens 2	L'équilibre évolue dans le sens de sa consommation

3-a-)

nombre de moles	CS_2	H_2O	CO_2	H_2S	n_T
A l'état initial (t_0)	$n_0 = 1,5$	$n_0' = 1$	0	0	$n_0 + n_0' = 2,5$
A l'état d'équilibre (teq)	$n_0 - x = 1,18$	$n_0' - 2x = 0,36$	$x = 0,32$	$2x = 0,64$	$n_0 + n_0' = 2,5$

Pour le calcul on utilise les relations : $n_0 + n_0' = 2,5$; $2x = 0,64$; $n_0' - 2x = 0,36$

$x = 0,32$ mole ; $n_0 = 1,5$ moles ; $n_0' = 1$ mole (voir le tableau)

3-b-)



$$K_p = \frac{P_{(\text{CO}_2)} \cdot P_{(\text{H}_2\text{S})}^2}{P_{(\text{CS}_2)} \cdot P_{(\text{H}_2\text{O})}^2} = \frac{n_{(\text{CO}_2)} \cdot n_{(\text{H}_2\text{S})}^2}{n_{(\text{CS}_2)} \cdot n_{(\text{H}_2\text{O})}^2} = 0,857$$

3-c-)

Equation de Vant'Hoff

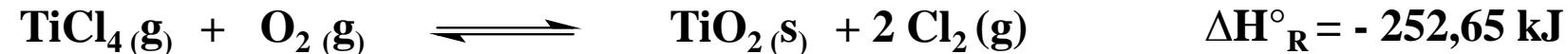
$$\ln \frac{K_p_2}{K_p_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow T_2 = 1 / \left(\frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \frac{K_p_1}{K_p_2} \right)$$

$$T_2 = \frac{1}{\left(\frac{1}{373} + \frac{8,32 \cdot 10^{-3}}{-65,46} \ln \frac{9}{0,857} \right)} = 419,82$$

Ce résultat est prévisible : $K_p \downarrow$ avec l'augmentation de T donc le principe de déplacement de l'équilibre est vérifié (le sens (2) est favorisé car c'est le sens endothermique).

Exercice 3

On réalise l'équilibre suivant à 1673 K en mélangeant initialement 2 moles de TiCl_4 et 2 moles d' O_2 .



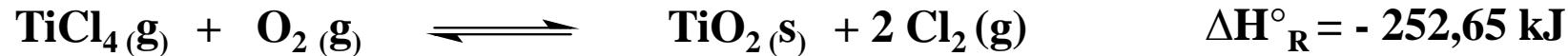
A l'équilibre, l'avancement de la réaction (x) vaut 1,76 moles.

1- Calculer la constante K_p .

2- Comment évolue l'équilibre si :

a- on diminue la température ; **b** - on ajoute $\text{TiO}_2(\text{s})$ à température constante.

Correction de l'exercice 3



1-)

nombre de moles	TiCl_4	O_2	TiO_2	Cl_2	n_T
A l'état initial (t_0)	$n_0 = 2$	$n_0' = 2$	0	0	$n_0 + n_0' = 2$
A l'état d'équilibre (teq)	$n_0 - x = 0,24$	$n_0' - x = 0,24$	<u>$x = 1,76$</u>	$2x = 3,52$	$n_0 + n_0' + x = 4$

C'est un équilibre hétérogène : on néglige le constituant solide $\text{TiO}_2(\text{s})$ par rapport aux gaz (on ne considère que n_T des gaz).

$$K_p = \frac{P_{(\text{Cl}_2)}^2}{P_{(\text{TiCl}_4)} \cdot P_{(\text{O}_2)}}$$

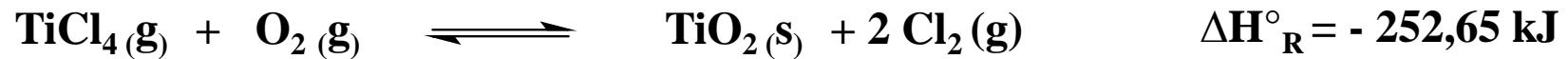
Après simplification :

$$P_{(\text{Cl}_2)} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_T} P_T = \frac{2x}{x + n_0 + n_0'} P_T$$

On remplace chaque pression, exemple :

$$K_p = \frac{n_{(\text{Cl}_2)}^2}{n_{(\text{TiCl}_4)} \cdot n_{(\text{O}_2)}} = \frac{3,52^2}{0,24^2} = 215,11$$

2-)



	Sens favorisé	Justification
diminution de T	Sens 1	L'équilibre évolue dans le sens exothermique
l'ajout de $\text{TiO}_2(\text{s})$	Aucun	Le constituant solide n'a pas d'influence sur l'équilibre.

MERCI