

TD ThCh3 : Equilibres chimiques

Exercice 1* : Détermination d'une constante d'acidité

- 1) Calculer le pK_A à 25°C du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Données : $\Delta_fH^0(\text{NH}_4^+) = -132,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_fH^0(\text{NH}_3) = -80,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $S^0_m(\text{NH}_4^+) = 113,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $S^0_m(\text{NH}_3) = 111,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

- 2) En déduire le coefficient de dissociation de NH_4^+ de concentration initiale 0,10 mol.L⁻¹ puis le pH de la solution.

Exercice 2*** : Evolution d'un système et état final

On étudie l'équilibre hétérogène : $4\text{CuO}_{(s)} = 2 \text{ Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

pour lequel $\Delta_rH^0 = 248,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_rS^0 = 177,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Dans un récipient de volume V=10L maintenu à T=1273K, on place :

0,1 mole de $\text{CuO}_{(s)}$, 0,01 mole de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et n moles de $\text{O}_{2(g)}$.

- 1) Calculer la constante d'équilibre $K^0(T)$ à T=1273K.
- 2) Pour n = 0,01 mole de $\text{O}_{2(g)}$ Calculer numériquement le quotient réactionnel Q_r avant réaction dans les deux cas suivants :
 - a) Calculer numériquement le quotient réactionnel Q_r avant réaction. En déduire le sens d'évolution.
 - b) Déterminer l'avancement ξ_f et les quantités des trois constituants dans l'état final.
- 3) Mêmes questions pour n = 0,02 moles.

Exercice 3** : Equilibre homogène en phase gazeuse

On étudie l'hydrodésulfuration du thiophène ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) : $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(g)} + 4\text{H}_{2(g)} = \text{C}_4\text{H}_{10(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$

- 1) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à T=854K.
- 2) On introduit dans un réacteur un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène. Le réacteur est maintenu à pression totale constante et contient initialement 6,0 mole de dihydrogène par mole de thiophène. Quelle pression totale faut-il choisir pour que, à l'équilibre à T=854K, il ne reste plus que 0,1% de la quantité initiale de thiophène ?

Données : $\Delta_fH^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(g)}) = 114,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_fH^0(\text{C}_4\text{H}_{10(g)}) = -125,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_fH^0(\text{H}_2\text{S}_{(g)}) = -20,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $S^0_m(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(g)}) = 278,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $S^0_m(\text{C}_4\text{H}_{10(g)}) = 310,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $S^0_m(\text{H}_2\text{S}_{(g)}) = 130,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
 $S^0_m(\text{H}_2) = 205,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

Exercice 4*** : Taux de dissociation et déplacement d'équilibre

- 1) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux : $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ $\Delta_rH^0 = 113 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 2) A 97°C, sous P=1bar, le taux de dissociation α de NO_2 est de 1% à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre à cette température.
- 3) A quelle pression, à 27°C, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?

Exercice 5*** : Rendement de la synthèse du trioxyde de soufre

On étudie l'équilibre $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$. On fixe la température à $T=730\text{K}$ pour laquelle $K^0(730)=1,4 \cdot 10^4$.

- 1) On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial composé de 0,05 mol de dioxygène, 0,05 mol de dioxyde de soufre et 0,40 mol de diazote. Quelle doit être la valeur de la pression P ?
- 2) Comment évolue le rendement lorsqu'on augmente la pression, tout en maintenant la température constante ?

Exercice 6*** : Evolution de la pression

On étudie l'équilibre : $\text{UH}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{U}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)}$ $K^0(T=700\text{K}) = 0,838$

- 1) Dans une enceinte vide de volume $V=10\text{L}$, on introduit $n_{10}=0,010$ mol de $\text{H}_{2(g)}$ et $n_{20}=1,0$ mol de $\text{UH}_{3(s)}$, la température étant maintenue à 700K. Déterminer la composition du système dans son état final.
- 2) Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute sans variation de volume ni de température une quantité $n_{30}=0,1$ mol de $\text{UH}_{3(s)}$? De $\text{U}_{(s)}$?
- 3) Dans une enceinte vide de volume $V=10\text{L}$, on introduit 1,0 mol de $\text{U}_{(s)}$ puis progressivement du dihydrogène, la température étant maintenue à 700K. Tracer la courbe $P=f(n_{\text{H}_2})$, n_{H_2} étant la quantité totale de H_2 introduite. Préciser les coordonnées des points particuliers.

Ex 6 : 1) A l'équilibre $P_e = 0,889 \text{ bar}$ d'où $n_{\text{H}_2} = 0,153 \text{ mol}$ $n_U = 0,095 \text{ mol}$ $n_{\text{UH}_3} = 0,905 \text{ mol}$

2) L'ajout d'une phase condensée n'a aucun effet sur l'équilibre.

3) Pour $P > P_e$, $P = n_{\text{H}_2}RT/V$ augmente jusqu'à $P = 0,889 \text{ bar}$ pour $n_{\text{H}_2} = 0,153 \text{ mol}$

Ex 7 : 1) $V = 1\text{L}$.

$P = (n_{\text{H}_2} - 1,5)RT/V$ pour $n_{\text{H}_2} < 1,65 \text{ mol}$

$P = P_e$ tant qu'il reste du U jusqu'à $n_{\text{H}_2} = 1,65 \text{ mol}$

2) a) Il ne se passe rien si on ajoute une phase condensée.

b) Si on ajoute du CO à T et V constants, Q_2 diminue donc il y a formation de CO_2 et Q_1 augmente donc il y a production de CaCO_3 tant que CaO est en quantité suffisante.

Ex 5 : 1) rendement $r = 2\zeta/0,05 = 0,9$ d'où $\zeta_e = 2,25 \cdot 10^{-2}$ et $P = 0,1 \text{ bar}$

2) Si P augmente à T constante le rendement augmente.

Ex 4 : 1) Une augmentation de T à P constante déplace l'équilibre dans le sens direct.

2) $K_0 = [\alpha / (1-\alpha)^2 (2+\alpha)] P/P_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ 3) $P = P_0 K_0 (1-\alpha)^2 (2+\alpha) = 2,97 \cdot 10^{-14} \text{ bar}$ avec $K_0(300\text{K}) = 9,63 \cdot 10^{-11}$

Une augmentation de P à T constante déplace l'équilibre dans le sens indirect.

Ex 3 : 1) $K_0(854\text{K}) = 12,2$ 2) $P \approx P_0 (4 / ((1-\alpha) K_0))^{1/3}$ AN avec $\alpha = 0,999$: $P = 6,9 \text{ bar}$

Ex 2 : 1) $K_0(1272\text{K}) = 0,1218$ 2) a) $\text{Q}_e = 0,1058$ sens direct 2) b) $\text{Q}_e = 0,2117$ sens indirect

3) a) $\zeta_e = 1,508 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{\text{CuO}} = 0,09397 \text{ mol}$ $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,01302 \text{ mol}$ $n_{\text{O}_2} = 0,01151 \text{ mol}$

b) $\zeta_e = -8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ réaction totale dans le sens indirect $n_{\text{CuO}} = 0,12 \text{ mol}$ $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0 \text{ mol}$ $n_{\text{O}_2} = 0,015 \text{ mol}$

Ex 1 : 1) $p_{\text{Ka}} = 9,26$ 2) $a = 7,41 \cdot 10^{-5}$ $p_{\text{H}} = 5,13$

Réponses :