

## TD ThCh3 : Equilibres chimiques

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

- 1) Calculer le  $pK_A$  à  $25^\circ\text{C}$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .
- Données :  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+) = -132,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -80,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  
 $S_m^\circ(\text{NH}_4^+) = 113,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $S_m^\circ(\text{NH}_3) = 111,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;
- 2) En déduire le coefficient de dissociation de  $\text{NH}_4^+$  de concentration initiale  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\Delta_r H^\circ = 248,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 177,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 Dans un récipient de volume  $V=10\text{L}$  maintenu à  $T=1273\text{K}$ , on place :  
 $0,1 \text{ mole de CuO}_{(s)}$  ,  $0,01 \text{ mole de Cu}_2\text{O}_{(s)}$  et  $n \text{ moles de O}_{2(g)}$ .

- 1) Calculer la constante d'équilibre  $K^0(T)$  à  $T=1273\text{K}$ .
- 2) Pour  $n = 0,01 \text{ mole de O}_{2(g)}$  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  $\xi_f$  et les quantités des trois constituants dans l'état final.
- 3) Mêmes questions pour  $n = 0,02 \text{ moles}$ .

### 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  $T=854\text{K}$ .
- 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  $6,0 \text{ mole de dihydrogène par mole de thiophène}$ . Quelle pression totale faut-il choisir pour que, à l'équilibre à  $T=854\text{K}$ , il ne reste plus que  $0,1\%$  de la quantité initiale de thiophène ?

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

### 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 :  $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$   $\Delta_r H^\circ = 113 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 2) A  $97^\circ\text{C}$ , sous  $P=1\text{bar}$ , le taux de dissociation  $\alpha$  de  $\text{NO}_2$  est de  $1\%$  à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre à cette température.
- 3) A quelle pression, à  $27^\circ\text{C}$ , a-t-on un taux de dissociation de  $99\%$  ?

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

On étudie l'équilibre  $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$ . On fixe la température à  $T=730\text{K}$  pour laquelle  $K^0(730)=1,4.10^4$ .

- 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 :  $\text{UH}_{3(s)} = \text{U}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)}$   $K^0(T=700\text{K}) = 0,838$

- 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  $700\text{K}$ . 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  $700\text{K}$ . Tracer la courbe  $P=f(n_{\text{H}_2})$ ,  $n_{\text{H}_2}$  étant la quantité totale de  $\text{H}_2$  introduite. Préciser les coordonnées des points particuliers.

Réponses :

Ex 1 : 1)  $p_{\text{Ka}} = 9,26$  2)  $\alpha = 7,41.10^{-5}$   $p_{\text{H}} = 5,13$

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

3) a)  $\xi_e = 1,508.10^{-3} \text{mol}$   $n_{\text{CuO}} = 0,09397 \text{mol}$   $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,01302 \text{mol}$   $n_{\text{O}_2} = 0,01151 \text{mol}$

3) b)  $\xi_e = -8,5.10^{-3} \text{mol}$  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 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 4 : 1) Une augmentation de T à P constante déplace l'équilibre dans le sens direct.

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

2)  $K^0 = [\alpha^3/(1-\alpha)^2(2+\alpha)](P/P^0) = 5.10^{-7}$  3)  $P = P^0 K^0(1-\alpha)^2(2+\alpha)/\alpha^3 = 2,97.10^{-14} \text{ bar}$  avec  $K^0(300\text{K}) = 9,63.10^{-11}$

Ex 5 : 1) rendement  $r = 2\xi/0,05 = 0,9$  d'où  $\xi_e = 2,25.10^{-2}$  ... et  $P = 0,1 \text{ bar}$

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

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

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  $P_e = 0,889 \text{ bar}$  pour  $n_{\text{H}_2} = 0,153 \text{ mol}$

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

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

Ex 7 : 1)  $v = 1$ .

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

2) b) Si on ajoute du CO à T et V constants,  $\tilde{Q}_r$  diminue donc il y a formation de  $\text{CO}_2$  et  $\tilde{Q}_r$  augmente donc il y a production de  $\text{CaCO}_3$  tant que CaO est en quantité suffisante.