

C3 - Equilibre chimique - TD
Corrigé des exercices

Exercice 1 Expression de Q_r

a) $Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ b) $Q_r = \frac{1}{(P_{O_2}/P^0)^{1/2}}$ c) $Q_r = \frac{P_{CO_2}P_{H_2O}^2}{P_{CH_4}P_{O_2}^2}$ d) $Q_r = [Al^{3+}][HO^-]^3$

Exercice 2 Evolution d'un mélange

1) En tenant compte de la dilution lors du mélange, $[CH_3COO^-] = [C_6H_5COOH] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[CH_3COOH] = [C_6H_5COO^-] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2) $Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH][C_6H_5COO^-]}{[CH_3COO^-][C_6H_5COOH]} = 9 > K^0$, le système évolue spontanément dans le sens indirect

Exercice 3 Réaction en phase gazeuse

1) Initialement : $P_{Br_2} = \frac{n_{Br_2}}{n_{gaz}} P_{tot} = \frac{3}{6} \cdot 3 = 1,5 \text{ bar}$ $P_{NO} = \frac{n_{NO}}{n_{gaz}} P_{tot} = 1 \text{ bar}$ $P_{NOBr} = \frac{n_{NOBr}}{n_{gaz}} P_{tot} = 0,5 \text{ bar}$

2) $Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{P_{NOBr}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{Br_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{NO}}{P^0}\right)^2} = 0,17$ on a donc $Q_{r,i} < K^0 = 13,2$, le système évolue spontanément dans le sens direct.

3)

	$Br_{2(g)}$	+	$2 NO_{(g)}$	=	$2 NOBr_{(g)}$		n_{gaz}
EI	3		2		1		6
EF	$3 - x_F$		$2 - 2 x_F$		$1 + 2 x_F$		$6 - x_F$

On a $x_{max} = 1 \text{ mol}$ (NO est limitant)

Dans l'état final on a $K^0 = 13,2 = \frac{\left(\frac{1+2x_F}{6-x_F} \frac{P_{tot}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{3-x_F}{6-x_F} \frac{P_{tot}}{P^0}\right)\left(\frac{2-2x_F}{6-x_F} \frac{P_{tot}}{P^0}\right)^2} = \frac{(1+2x_F)^2(6-x_F) P^0}{(3-x_F)(2-2x_F)^2 P_{tot}}$

Par résolution à la calculatrice on obtient $x_F = 0,71 \text{ mol}$

Finalement $n_{Br_2} = 2,29 \text{ mol}$ $n_{NO} = 0,58 \text{ mol}$ $n_{NOBr} = 2,42 \text{ mol}$

Exercice 4 Equilibre ou transformation totale ?

1)

	$Ba(NO_3)_{2(s)}$	=	$Ba^{2+}_{(aq)}$	+	$2 NO_3^{-}_{(aq)}$
EI	$n = m/M = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0		0
EF	$3,82 \cdot 10^{-3} - x_F$		x_F		$2 x_F$

On a $x_{max} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On exprime Q_r en fonction de x_F : $Q_r = [Ba^{2+}][NO_3^-]^2 = \frac{x_F}{V} \cdot \left(\frac{2x_F}{V}\right)^2 = \frac{4x_F^3}{V^3}$

On résout $Q_r = K^0$ avec $V = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$, on obtient $x_F = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} > x_{max}$ (impossible)

L'équilibre n'est pas atteint, dans l'état final $x_F = x_{max}$ (disparition totale du réactif limitant) => réaction totale

Dans l'état final :

$n_{Ba(NO_3)_2} = 0 \text{ mol}$

$n_{Ba^{2+}} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_{\text{NO}_3^-} = 7,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2) On reprend le raisonnement précédent en modifiant les valeurs numériques :

	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(s)}$	=	$\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$	+	$2 \text{NO}_3^-_{(aq)}$
EI	$n' = m'/M = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0		0
EF	$1,53 \cdot 10^{-3} - x_F$		x_F		$2 x_F$

On a $x_{\text{max}} = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On exprime Q_r en fonction de x_F :
$$Q_r = [\text{Ba}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 = \frac{x_F}{V'} \cdot \left(\frac{2x_F}{V'} \right)^2 = \frac{4x_F^3}{V'^3}$$

On résout $Q_r = K^0$ avec $V' = 10 \text{ mL} = 0,010 \text{ L}$, on obtient $x_F = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < x_{\text{max}} \Rightarrow$ équilibre atteint
L'état final est un état d'équilibre, $x_F = x_{\text{éq}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Dans l'état final :

$$n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}_3^-} = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Exercice 5 Détermination de K^0 à partir d'autres réactions



La réaction recherchée s'obtient par combinaison : (R) = (R1) - (R2) donc $K^0 = \frac{K_1^0}{K_2^0} = 10^{-pK_{a1} + pK_{a2}} = 32$

Exercice 6 Influence de la température sur K^0

1) $\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{PCl}_5(g)) + \Delta_f H^0(\text{PCl}_3(g)) + \Delta_f H^0(\text{Cl}_2(g))$ avec $\Delta_f H^0(\text{Cl}_2(g)) = 0$ (corps pur simple sous sa forme la plus stable)

On a donc $\Delta_r H^0 = -(-398,8) + (-306,4) = 92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, réaction endothermique.

2) $\frac{d \ln(K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ avec $\Delta_r H^0 > 0$ donc K^0 augmente quand la température T augmente

3) Après intégration de la relation de Van't Hoff, on obtient $K^0(773 \text{ K}) = K^0(473 \text{ K}) \cdot e^{\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{-1}{773} + \frac{1}{473} \right)} = 2,5 \cdot 10^3$

Exercice 7 Solubilité à froid et à chaud

1) Le nitrate de Baryum est plus soluble à chaud qu'à froid : plus la température est élevée, plus la réaction est favorable, donc la constante K_s de la réaction de dissolution augmente quand la température augmente.

2) Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K_s(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$,

Ici K_s est une fonction croissante de T donc $\frac{d \ln(K_s(T))}{dT} > 0$, on en déduit $\Delta_r H^0 > 0$

3) La dissolution est endothermique, cette réaction absorbe de l'énergie qui est prise à l'eau environnante, ce qui a pour effet de faire diminuer la température (plus rigoureusement, en se plaçant dans des conditions adiabatiques,

$$T_f = T_i - \frac{n \cdot \Delta_r H^0}{C_{p,f}}$$

pour la dissolution de n mol, avec $\Delta_r H^0 > 0$ on aura donc $T_f < T_i$).

Exercice 8 Synthèse de l'oxyde de Plomb

1) $\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{PbS}(s)) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{O}_2(g)) + \Delta_f H^0(\text{PbO}(s)) + \Delta_f H^0(\text{SO}_2(g)) = -395,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) Une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction, ici le sens indirect (réaction exothermique dans le sens direct)

3) Une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui consomme des gaz, ici le sens direct.

4) On doit se placer à basse température et haute pression pour augmenter le rendement.

Exercice 9 Production du dihydrogène

- 1) $K^0(298\text{K}) = 1,45 \cdot 10^{-25} < 10^4$, la réaction n'est pas quantitative à 298 K (elle est très limitée).
- 2) Une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction. Ici, la réaction est endothermique donc le sens direct est favorisé (formation de $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{CO}_{(\text{g})}$)
- 3) Une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui consomme des gaz. Ici, le sens direct produit des gaz donc c'est le sens indirect qui est favorisé (disparition de $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{CO}_{(\text{g})}$)
- 4) 1 bar correspond à une basse pression, favorable à la formation de $\text{H}_{2(\text{g})}$ (meilleur rendement)
Choisir une pression plus basse améliorerait le rendement, mais entraînerait une modification importante de l'installation (pression réduite) et diminuerait la vitesse de réaction (la pression est un facteur cinétique).

1073 K est une température élevée, favorable à la formation de $\text{H}_{2(\text{g})}$ (meilleur rendement)
Choisir une température plus élevée serait favorable au rendement et augmenterait la vitesse de réaction, mais cela impliquerait un coût supplémentaire (davantage de pertes thermiques, utilisation de matériaux résistants à très haute température...)

Le catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction, mais il n'a aucune influence sur le rendement.

Exercice 10 Utilisation de la relation de Van't Hoff

- 1) - Sur la courbe de $K_1^0(T)$, on lit $T \sim 1000$ K pour $K_1^0 = 1$, donc $T_{\text{inv}} \sim 1000$ K
- D'après la deuxième courbe, $\ln(K_1^0(T))$ est une fonction croissante de T, donc $\frac{d \ln(K_1^0(T))}{dT} > 0$, Grâce à la relation de Van't Hoff, on en déduit $\Delta_r H^0 > 0$

- En dérivant l'expression obtenue avec la modélisation de la troisième courbe,

$$\frac{d \ln(K_1^0(T))}{dT} = \frac{+125042}{T^2}$$

Par identification avec la relation de Van't Hoff, $\frac{\Delta_r H^0}{RT^2} = \frac{+125042}{T^2}$

On en déduit $\Delta_r H^0 = 125042 \cdot R = 1,04 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,04 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 2) Une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction, ici la réaction est endothermique donc c'est le sens direct qui est favorisé (formation de $\text{CaO}_{(\text{s})}$) . Pour augmenter le rendement, il est souhaitable de travailler à haute température.
- 3) Une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui consomme des gaz. Ici la réaction produit des gaz dans le sens direct, donc c'est le sens indirect qui est favorisé (disparition de $\text{CaO}_{(\text{s})}$). Pour augmenter le rendement, on a intérêt à travailler à basse pression.

Exercice 11 Réaction de Deacon

1) $\Delta_r H^0 = -4.\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(g)}) - \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) + 2.\Delta_f H^0(\text{Cl}_{2(g)}) + 2.\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -4.(-92,3) - 0 + 2.0 + 2.(-241,9)$
 $\Delta_r H^0 = -114,6 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$, réaction exothermique

2) Une augmentation de température à pression constante favorise le sens endothermique de la réaction ; ici, la réaction est exothermique donc le sens indirect est favorisé (disparition de $\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$)

3) Une augmentation de pression à température constante favorise le sens de la réaction qui consomme des gaz. Ici, la réaction consomme globalement des gaz dans le sens direct (5 moles consommées pour 4 moles produites), le sens direct est favorisé.

4) Avec les quantités indiquées, on a $x_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$

	4 HCl _(g) + O _{2(g)} = 2 Cl _{2(g)} + 2 H ₂ O _(g)				N _{2(g)}	n _{gaz}
EI	4	1	0	0	4	9
EF	4 - 4.x _F	1 - x _F	2 x _F	2 x _F	4	9 - x _F

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^0}\right)^4 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{2x_F P_{\text{tot}}}{9-x_F P^0}\right)^2 \left(\frac{2x_F P_{\text{tot}}}{9-x_F P^0}\right)^2}{\left(\frac{4-4x_F P_{\text{tot}}}{9-x_F P^0}\right)^4 \left(\frac{1-x_F P_{\text{tot}}}{9-x_F P^0}\right)} = \frac{(9-x_F)(2x_F)^4 P^0}{(4-4x_F)^4 (1-x_F) P_{\text{tot}}} \text{ avec } P_{\text{tot}} = P_0 = 2 \text{ bar}$$

On résout $Q_r = K^0(500\text{K}) = 14,4.10^4$: on obtient $x_F = 0,933 < x_{\text{max}}$, l'état final est un état d'équilibre.

Etat final : $n_{\text{HCl}} = 0,28 \text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 0,07 \text{ mol}$, $n_{\text{Cl}_2} = 1,87 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,87 \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2} = 4 \text{ mol}$ ($n_{\text{gaz}} = 8,07 \text{ mol}$)

5) a) $\eta = \frac{x_F}{x_{\text{max}}} = 0,60$ donc $x_F = 0,60 x_{\text{max}} = 0,60 \text{ mol}$

Etat final : $n_{\text{HCl}} = 1,6 \text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ mol}$, $n_{\text{Cl}_2} = 1,2 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2} = 4 \text{ mol}$ ($n_{\text{gaz}} = 8,4 \text{ mol}$)

5) b) On en déduit $K^0(T_f) = Q_{r,f} = \frac{\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^0}\right)^4 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{1,2}{8,4} \cdot \frac{1}{1}\right)^2 \left(\frac{1,2}{8,4} \cdot \frac{1}{1}\right)^2}{\left(\frac{1,6}{8,4} \cdot \frac{1}{1}\right)^4 \left(\frac{0,4}{8,4} \cdot \frac{1}{1}\right)} = 6,64$

5) c) Par intégration entre T_0 et T_f , $\ln\left(\frac{K^0(T_f)}{K^0(T_0)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{T_f} + \frac{1}{T_0}\right)$ donc : $\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^0} \ln\left(\frac{K^0(T_f)}{K^0(T_0)}\right)$

d'où $T_f = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^0} \ln\left(\frac{K^0(T_f)}{K^0(T_0)}\right)\right)^{-1} = \left(\frac{1}{500} - \frac{8,31}{-114,6.10^3} \ln\left(\frac{6,64}{14,4.10^4}\right)\right)^{-1} = 783 \text{ K}$

5) d) Réaction adiabatique donc $Q = 0$, isobare donc $\Delta H = Q$, donc globalement $\Delta H = 0$

On effectue deux étapes fictives (on commence par la variation de T_i à T_f pour le mélange initial, car on ne connaît pas les $C_{P,i}$ des produits $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$) :

-variation de température du mélange initial de T_i à T_f : $\Delta H_1 = C_{P,i} (T_f - T_i)$

avec $C_{P,i} = 4.C_{P,i}(\text{HCl}_{(g)}) + 1.C_{P,i}(\text{O}_{2(g)}) + 4.C_{P,i}(\text{N}_{2(g)}) = 262 \text{ J.K}^{-1}$ (capacité thermique du mélange initial)

- réaction isotherme à T_f : $\Delta H_2 = x_F . \Delta_r H^0$ (on suppose $\Delta_r H^0$ indépendant de la température)

On a globalement $\Delta H = C_{P,i} (T_f - T_i) + x_F . \Delta_r H^0 = 0$ d'où $T_i = T_f + \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{P,i}} = 783 + \frac{0,6.(-114,6.10^3)}{262} = 520 \text{ K}$

Exercice 12 Dimérisation du chlorure de Fer(III)

1) En intégrant la relation de Van't Hoff entre T_1 et T_2 , $\ln(K^0(T_2)) - \ln(K^0(T_1)) = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

On en déduit $\Delta_r H^0 = -R \frac{\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -86,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, réaction exothermique.

2) Une augmentation de température favorise le sens endothermique, ici le sens indirect de la réaction, donc la dimérisation est favorisée à basse température.

Une augmentation de pression favorise le sens qui consomme des gaz, ici le sens direct, donc la dimérisation est favorisée à basse pression.

3) $\ln(K^0(T_i)) - \ln(K^0(T_1)) = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_1} \right)$ avec $K^0(T_i) = 1$

d'où $T_i = \left(\frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_r H^0} \ln(K^0(T_1)) \right)^{-1} = 960 \text{ K}$

4)

	$2 \text{ FeCl}_{3(\text{g})}$	=	$\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$	n_{gaz}
EI	n		0	n
EF	$n - 2x_F$		x_F	$n - x_F$

$$Q_r = \frac{\frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{P^0}}{\left(\frac{P_{\text{FeCl}_3}}{P^0}\right)^2} = \frac{\frac{x}{n-x} \frac{P}{P^0}}{\left(\frac{n-2x}{n-x} \frac{P}{P^0}\right)^2} = \frac{x(n-x)}{(n-2x)^2} \frac{P^0}{P} \quad \text{on pose} \quad \alpha = \frac{x}{x_{\text{max}}} = \frac{x}{n/2}$$

$$Q_r = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(2-2\alpha)^2} \frac{P^0}{P} \quad \text{On résout} \quad Q_r = K^0(T_2) \quad \text{et on obtient} \quad \alpha = 0,92 \quad \text{soit} \quad 92\%.$$