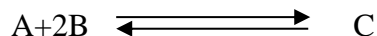
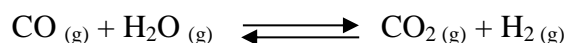


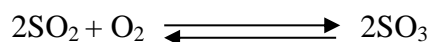
Série de T.D N°5 (Les équilibres chimiques)**Ex 1.** Une réaction réversible s'exprime par l'équation :

Les concentrations des corps réagissant à l'équilibre sont respectivement :

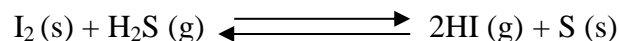
$$[A] = 0.6 \text{ mol/L}; [B] = 1.2 \text{ mol/L}; [C] = 2.16 \text{ mol/L}$$

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et les concentrations initiales des réactifs.

Ex 2. Calculer les concentrations à l'équilibre des corps réagissant dans la réaction :Les concentrations initiales des réactifs sont : $[\text{CO}] = 2 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \text{ mol/L}$ et la constante d'équilibre de cette réaction est de 1 à 850°C .

Ex 3. On mélange 8 moles d'anhydride sulfureux avec 4 moles d'oxygène dans un récipient fermé. Ayant maintenu ce mélange, à une température constante, un temps suffisant pour qu'il s'établisse un équilibre, on constate que 80% de SO_2 sont entrés en réaction avec l'oxygène :

Déterminer la pression du mélange à l'équilibre si la pression initiale est égale à 3atm.

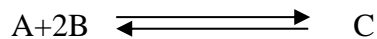
Ex 4. On étudie à des températures inférieures à 100°C , l'équilibre suivant:

- 1- Calculer ΔH et ΔU de la réaction ;
- 2- Donner l'expression de K_p de cet équilibre chimique ;
- 3- Quels sont les effets sur la position d'équilibre :
 - a- d'une augmentation de température,
 - b- d'une augmentation de pression.

Données : $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{S})_g = -4,8 \text{ Kcal/mole}$; $\Delta H^\circ (\text{HI})_g = 6,2 \text{ Kcal/mole}$

Ex 5. Soit la réaction : $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + 74.9 \text{ KJ}$ A 500°C , la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus est 0.41.

- a) Calculer la valeur de la constante K de cet équilibre à 850°C .
- b) Dans un récipient vide de 50L, on introduit une mole de CH_4 , calculer le taux de dissociation α de CH_4 ainsi que la pression du mélange gazeux supposé parfait.

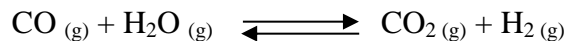
Corrigé de la série N°5**Ex 1.** Soit la réaction réversible :

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{2.16}{(0.6)(1.2)^2} = 2.5$$

D'après l'analyse de l'équation chimique, il se forme 1 mole de "C" à partir d'une mole de "A" et 2 moles de "B". Il en résulte que pour former 2.16 moles de "C", il est nécessaire d'avoir 2.16 moles de "A" et $2.16 \times 2 (= 4.32)$ moles de "B".

Les concentrations des corps réagissant à l'équilibre sont respectivement :

$$[A] = 0.6 + 2.16 = 2.76 \text{ mol/L et } [B] = 1.2 + 4.32 = 5.54 \text{ mol/L}$$

Ex 2. D'après la réaction :

On a:

	Concentration (mol/L)			
	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
Concentration initiale	2	3	0	0
Quantité réagissante	X	X	/	/
Quantité formée			X	X
Etat d'équilibre	2-X	3-X	X	X

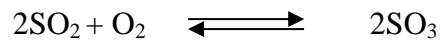
$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{X \cdot X}{(2-x)(3-x)} = 1 \Rightarrow (2-X)(3-X) = X^2 \Rightarrow X = 1.2 \text{ mol/L}$$

Par suite, les concentrations des corps réagissant à l'équilibre sont :

$$[CO] = 2 - X = 2 - 1.2 = 0.8 \text{ mol/L ; } [H_2O] = 3 - X = 3 - 1.2 = 1.8 \text{ mol/L}$$

$$[CO_2] = [H_2] = X = 1.2 \text{ mol/L}$$

Ex 3. Soit la réaction:



Le nombre de moles de SO_2 qui est entré en réaction chimique est égal à X :

$$X = n_{(\text{SO}_2)} = 8 \times 80\% = 6.4 \text{ moles}$$

D'après l'analyse de l'équation chimique : 2 moles de SO_2 réagissent sur 1 mole d' O_2 et il se forme 2 moles de SO_3 .

A l'équilibre, le nombre de moles total (non réagi) est :

$$(8 - 6.4) + (4 - 3.2) + 6.4 = 8.8 \text{ moles}$$

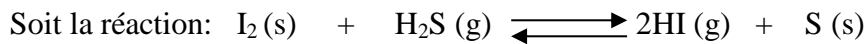
	SO_2	O_2	SO_3
Nombre de mole initial	8	4	
Quantité réagissante	X	X/2	
Quantité formée			X
Etat d'équilibre	$8 - X = 8 - 6.4 = 1.6$	$4 - X/2 = 4 - 3.2 = 0.8$	$X = 6.4$

Dans un récipient fermé, à une température constante, la pression du gaz est proportionnelle aux nombre de moles de gaz.

Si le nombre de moles initiales est de 12 moles (8+4) et si la pression est égale à 3 atm, la pression cherchée est P:

$$12 \text{ moles} \longrightarrow P_0 = 3 \text{ atm}$$

$$8.8 \text{ moles} \longrightarrow P \quad \text{alors : } P = \frac{3 \times 8.8}{12} = 2.2 \text{ atm}$$

Ex 4. 1- Calcul de ΔH_R et ΔU :

$$\Delta H_R = 2 \Delta H^\circ_{298}(HI)_g - \Delta H^\circ_{298}(H_2S)_g$$

$$\Delta H_R = 2 \times 6.2 + 4.8 = 17.2 \text{ Kcal/mole}$$

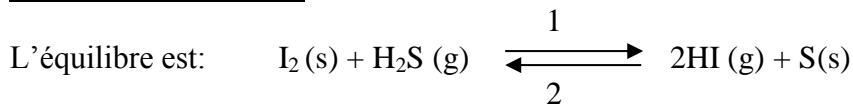
$$\underline{\underline{\Delta H_R = 17.2 \text{ Kcal/mole;}}}$$

$$\Delta H_R = \Delta U + \Delta(P.V) = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Delta U = \Delta H_R - RT\Delta n$$

$$\Delta U = 17.2 \times 1000 - 1.987 \times 298 \times 1 = 12400 \text{ cal/mole}$$

$$\underline{\underline{\Delta U = 12.4 \text{ Kcal/mole}}}$$

2- Expression de K_p :

$$K_p = P_{HI}^2 / P_{H_2S}$$

3- a) Influence de l'augmentation de la température :

Dans le sens (1), la réaction est endothermique $\Delta H_R > 0$; augmentation de T \implies Sens : 1.

b)- Influence de l'augmentation de la pression :

Par augmentation de la pression, le système tend à s'opposer à cette augmentation c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses.

Augmentation de P \implies Sens : 2.

Ex 5. Soit la réaction : $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + 74.9 \text{ KJ}$

à $T_1 = 273+500 = 773\text{K}$; $K_{p1} = 0.41$; $\Delta H^\circ_T = 74.9 \text{ KJ}$

à $T_2 = 273+850 = 1123\text{K}$; $K_{p2} = ?$

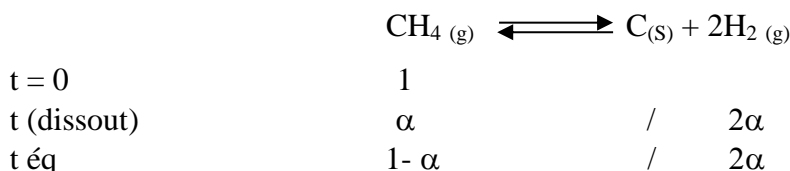
1- Pour le calcul de K_2 , utilisons la relation de Van T'Hoff :

$$\int d \ln Kp = -\int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \Delta H^\circ \text{ est constante dans l'intervalle } (T_1-T_2)$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{0.41} = \frac{74.9 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{1123} \right) = 3.627 \text{ d'où : } \mathbf{K_{p2} = 15.4}$$

Calcul du taux de dissociation α



Le nombre de moles total à l'équilibre est $n_{\text{total}} = N = n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2) = (1-\alpha) + 2\alpha = 1+\alpha$

Comme $P_X = X_i P$; $P_{\text{H}_2} = X_{(\text{H}_2)}.P$; $P_{\text{CH}_4} = X_{(\text{CH}_4)}.P$; $X_i = \frac{n_i}{N}$

$$x_{(\text{H}_2)} = \frac{n(\text{H}_2)}{N} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ et } x_{(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{CH}_4)}{N}$$

$$n_{\text{total}} = N = 1-\alpha/1+\alpha \quad P_{\text{H}_2} = (2\alpha/1+\alpha).P \quad P_{\text{CH}_4} = (1-\alpha/1+\alpha) P$$

On aura alors : $K_p = (P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4} = [(2\alpha/1+\alpha).P]^2 / [(1-\alpha/1+\alpha) P] = 4 \alpha^2/(1-\alpha)(1+\alpha)$

$$K_p = 4\alpha^2 \cdot P/(1-\alpha)(1+\alpha)$$

Le gaz est supposé parfait, on peut écrire: $PV = nRT$

Comme $n = 1+\alpha$, on remplace $(1+\alpha)$ par n dans K_p .

$$K_p = 4\alpha^2 P/(1-\alpha) (1+\alpha)$$

$$K_p = 4\alpha^2 P/n (1-\alpha) \quad \text{et comme } P/n = RT/V \text{ on aura :}$$

$$\mathbf{K_p = 4\alpha^2 RT/V(1-\alpha)}$$

A la température $T_2 = 1123\text{K}$, $K_{p2} = 15.4$ (résultat obtenu précédemment)

On a donc : $K_p = 4\alpha^2 RT/V(1-\alpha) = 15.4$

D'où : $4\alpha^2/(1-\alpha) = 15.4 \times V/RT = 15.4 \times 50/0.082 \times 1123 = 8.36$

$$\alpha^2/(1-\alpha) = 8.36/4 = 2.09 \Rightarrow \alpha = 0.74$$

Calcul de la pression

$$P = nRT/V = (\alpha + 1) RT/V = (0.74 + 1) \times 0.082 \times 1123/50 = 3.2$$

$$\mathbf{P = 3.2 \text{ atm}}$$