

Travail dirigé 9 : L'équilibre chimique

Notions vues :

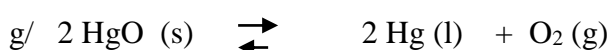
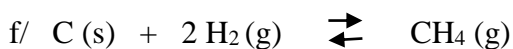
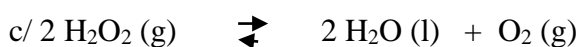
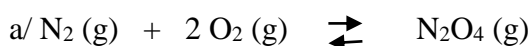
- réaction incomplète, limitée à un équilibre
- quotient réactionnel (Q) et évolution du système
- constantes d'équilibres (Kc, Kp)
- équilibre homogène, hétérogène, en phase aqueuse, en phase gazeuse
- coefficient de dissociation
- Loi d'Avogadro et loi de Dalton
- principe de Le Châtelier
- la notion de rendement de réaction

Exercices :

1. Expression Kc, Kp et lien avec Q

1/ Pour les systèmes à l'équilibre suivants,

- Indiquer si l'équilibre est homogène ou hétérogène
- Ecrire l'expression de Kc
- Ecrire l'expression de Kp (systèmes gazeux uniquement)



2/ Le pentachlorure d'antimoine se décompose comme suit :

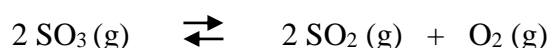


Supposons que les concentrations initiales soient $[\text{SbCl}_5]_0 = 0,165 \text{ M}$, $[\text{SbCl}_3]_0 = 0,0955 \text{ M}$ et $[\text{Cl}_2]_0 = 0,210 \text{ M}$.

Sachant qu'on a déterminé, qu'à l'équilibre, $[\text{SbCl}_5] = 0,135 \text{ M}$, calculer les valeurs à l'équilibre de $[\text{SbCl}_3]$ et de $[\text{Cl}_2]$.

(R : $[\text{SbCl}_3] = 0,126 \text{ M}$ et $[\text{Cl}_2] = 0,240 \text{ M}$)

3/ Le trioxyde de soufre se décompose comme suit :



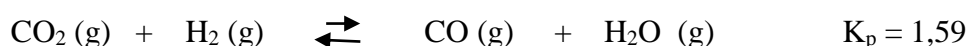
Supposons que les concentrations initiales en trioxyde de soufre, en dioxyde de soufre et en dioxygène soient respectivement de 0,176 M, 0,625 M et 0,436 M.

Sachant qu'on a déterminé, qu'à l'équilibre, la concentration de dioxygène vaut 0,387 M, calculer les concentrations à l'équilibre en trioxyde de soufre et en dioxyde de soufre.

(R : $[\text{SO}_3] = 0,274 \text{ M}$ et $[\text{SO}_2] = 0,527 \text{ M}$)

4/ Supposons que l'on ait un mélange de H_2 , CO_2 , CO et H_2O à l'état gazeux, à 1260K, avec $p(\text{H}_2) = 0,55 \text{ atm}$, $p(\text{CO}_2) = 0,20 \text{ atm}$, $p(\text{CO}) = 1,25 \text{ atm}$ et $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ atm}$.

La réaction que décrit l'équation



Est-elle à l'équilibre dans les conditions susmentionnées ?

Si ce n'est pas le cas, dans quel sens cette réaction évoluera-t-elle pour atteindre son état d'équilibre ?

(R : $Q_p/K_p = 0,69$, de gauche à droite)

2. Relation entre K_c et K_p

5/ Soit le système inversible suivant :



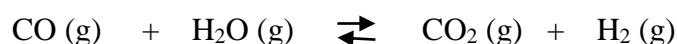
Nous avons calculé le K_c de cette réaction à une température de 25°C et nous avons obtenu $K_c = 164 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

Calculer la valeur de la constante K_p et l'exprimer en atm^{-1} .

(R : $6,70 \text{ atm}^{-1}$)

3. Calcul de C, P et n à l'équilibre (x ou α)

6/ Considérons la réaction (en enceinte fermée de V litres) :



a/ On part de 1 mole de CO et de 1 mole de H₂O. On porte le mélange à 1700°C. A l'équilibre, on obtient 0,32 mole de H₂.

Calculer la constante d'équilibre K_c de la réaction.

(R : 0,22)

b/ On part de 1 mole de CO , 1 mole de H₂O et 1 mole de CO₂. A l'équilibre, on obtient 0,142 mole de H₂.

Calculer la constante d'équilibre K_c de la réaction.

(R : 0,22)

7/ A 460°C, le dihydrogène et le diiode réagissent partiellement pour former l'iodeure d'hydrogène. Tous les composés sont gazeux. Les nombres de moles initial et à l'équilibre de diiode sont respectivement de 1 mol et 0,22 mol dans un volume total d'un litre.

Sachant que la constante d'équilibre de cette réaction vaut 50, calculer :

- a/ le nombre de moles de dihydrogène à placer au départ
- b/ les concentrations à l'équilibre.

(R : a/ 1 mol, b/ [H₂] = [I₂] =0,22 M et [HI] = 1,56 M)

8/ L'alcool isoamylique (C₅H₁₂O) et l'acide acétique (C₂H₄O₂) se transforment partiellement à 100 °C pour donner un ester à odeur de poire (l'acétate d'isoamyle C₇H₁₄O₂) et de l'eau. Toutes ces substances sont à l'état liquide.

40 mL du mélange liquide homogène contiennent initialement 0,1 mol d'acide ; après réaction, il en reste 0,03 mol.

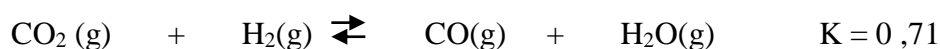
Sachant que K_c = 5,7, calculer :

- a/ le nombre minimal de moles d'alcool à placer au départ
- b/ les concentrations à l'équilibre
- c/ le rendement de la réaction

(R : a/ 0,1 mol, b/ [ester] = [eau] = 1,75 M et [alcool] = [acide] =0,75 M, c/ 70 %)

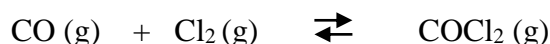
9/ Calculer les pressions partielles dans le mélange gazeux à l'équilibre qui résulte de l'ajout, à 1000°C, de 26,1 torrs de CO₂ (g) à 26,1 torrs de H₂ (g).

L'équation appropriée est



(R: p(CO) = p (H₂O) = 12torrs et p(CO₂) = p(H₂) = 14,1 torrs)

10/ Supposons que l'on mélange 5,00 mol de CO(g) avec 2,5 mol de Cl₂(g) dans une enceinte réactionnelle de 10,0 L et que la réaction suivante atteigne son état d'équilibre :



Sachant que $K_c = 4,0 \text{ M}^{-1}$, calculer les valeurs des concentrations à l'équilibre en CO, Cl₂ et COCl₂.

(R : [CO] = 0,354 M , [Cl₂] = 0,104 M , [COCl₂] = 0,147 M)

11/ Pour la réaction en phase gazeuse à 250°C,



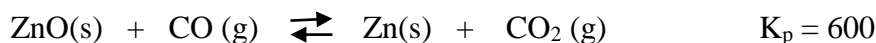
On sait que $K_p = 1,7 \text{ atm}$.

On introduit à 0,5 mole de pentachlorure de phosphore dans un ballon de 2 litres. Calculer la pression totale et les pressions partielles à l'équilibre.

(R : $p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = 3,5 \text{ atm}$, $p(\text{PCl}_5) = 7,2 \text{ atm}$, $P_{\text{tot}} = 14,2 \text{ atm}$)

12/ Le zinc métallique est obtenu en faisant réagir son oxyde avec du monoxyde de carbone, à haute température.

L'équation de la réaction est :



Sachant qu'au cours d'une expérience, à l'équilibre, la pression totale qui règne dans l'enceinte réactionnelle vaut 1,80 atm, calculer les pressions de CO et de CO₂ à l'équilibre.

(R : $p_{\text{CO}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ et $p_{\text{CO}_2} = 1,8 \text{ atm}$)

13/ L'hydrogénosulfure d'ammonium se décompose selon l'équation



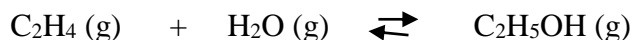
La constante d'équilibre, K_c , vaut $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$ à 25°C.

Si on place du NH₄HS (s) dans une enceinte réactionnelle dans laquelle on a fait le vide, quelle sera la pression totale du gaz qui règnera dans cette enceinte, à 25°C, lorsque l'équilibre sera atteint.

(R : $P_{\text{tot}} = 0,658 \text{ atm}$)

4. Loi de Dalton et loi d'Avogadro

14/ La constante d'équilibre K_p relative à la réaction suivante vaut 10^{-2} atm^{-1} à 500 K :



Calculer la pression partielle en chacun des gaz à l'équilibre ainsi que le rendement de la réaction lorsqu'on fait réagir 3 moles de C_2H_4 et 2 moles d'eau sous une pression totale de 300 atm.

(R: $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 142,9 \text{ atm}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 64,4 \text{ atm}$, $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 92,7 \text{ atm}$, rendement = 59 %)

15/ Le tétraoxyde de diazote (N_2O_4), chauffé, se dissocie en dioxyde d'azote (NO_2). A 60°C et sous la pression de une atmosphère, 53 % du tétraoxyde de diazote sont dissociés en dioxyde d'azote.

Calculez le coefficient de dissociation du tétraoxyde de diazote à 60°C , sous une pression de 0,1 atmosphère.

(R : 0,89)

16/ Le dihydrogène est dissocié à 1,75 % sous une atmosphère à 2000°C .

- Calculer la constante d'équilibre K_p et les pressions partielles à l'équilibre.
- A 5000 K, la valeur de K_p est de 550 atm. Montrer qu'à cette température, la dissociation est pratiquement complète.

(R : a) $K_p = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$, b) 0,9964)

5. Le principe de Lechatelier

17/ Soit l'équilibre :

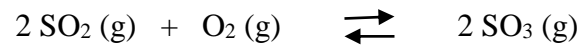


Prévoir dans quel sens se déplacera l'équilibre si :

- on ajoute du dihydrogène au mélange à l'équilibre
- on retire, par une technique appropriée, de l'ammoniac du mélange à l'équilibre

(R : a/ \rightarrow , b/ \rightarrow)

18/ Soit le système inversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée :



Cette réaction est exothermique dans le sens direct.

Comment évoluera la concentration en trioxyde de soufre,

a/ si on augmente la concentration en dioxyde de soufre

b/ si on diminue la concentration en dioxygène

c/ si on diminue la pression totale

d/ si on fournit de la chaleur au système

(R : a/ \rightarrow , b/ \leftarrow , c/ \leftarrow , d/ \leftarrow)

19/ Soit le système inversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée :



Pour favoriser la production d'ammoniac, a-t-on intérêt :

a/ à travailler à haute ou à basse pression ?

b/ à travailler à haute ou à basse température ?

La réaction est exothermique dans le sens direct.

(R : a/ haute P, b/ basse T °)

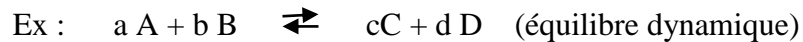
L'équilibre chimique : quelques rappels théoriques

1/ Définitions

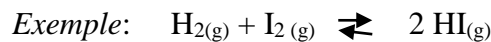
- Réaction complète : réaction au cours de laquelle au moins un des réactifs disparaît totalement



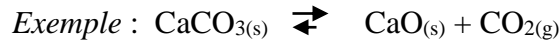
- Réaction limitée à un équilibre : réaction au cours de laquelle aucun des réactifs ne disparaît complètement. Le système cesse d'évoluer quand il a atteint son état de plus grande stabilité.



Équilibre homogène : l'ensemble des substances en équilibre sont dans la même phase.



Équilibre hétérogène : le milieu en équilibre comporte plusieurs phases.



2/ Constantes d'équilibre (K_c , K_p) - Loi de Gulberg et Waage

Pour une réaction chimique réversible du type: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ à une température et une pression données, le système atteint un état d'équilibre caractérisé par des concentrations de réactifs et de produits bien déterminées, liées par la relation:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad [] = \text{concentration molaire des espèces à l'équilibre}$$

En phase gazeuse, la constante d'équilibre est exprimée en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits :

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad \text{avec } p = \text{pression partielle des espèces présentes à l'équilibre.}$$

Relation entre K_c et K_p

En se basant sur la loi des gaz parfaits: $P.V=n.R.T$, on a $n/V = c = p/RT$ d'où on en déduit:

$$K_c = \frac{p_C^c p_D^d (RT)^a (RT)^b}{p_A^a p_B^b (RT)^c (RT)^d} = K_p (RT)^{a+b-c-d}$$

Rem :

- 1/ Lorsque les réactifs et les produits sont dans des phases différentes, la constante d'équilibre ou le quotient réactionnel ne fait intervenir que les substances de la phase la moins condensée. Par exemple, dans un système comprenant phases solide et gazeuse, seule la phase gazeuse intervient dans l'expression de la constante d'équilibre.
- 2/ Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre ne dépend que du milieu et de la **température**. Elle est indépendante des concentrations ou pressions des réactifs et produits initialement présentes.

3/ Quotient réactionnel (Q) et évolution d'une réaction

Le quotient réactionnel est le terme qui permet de déterminer, en le comparant à la constante d'équilibre de la réaction, si un système est à l'équilibre et, si ce n'est pas le cas, dans quel sens le système évoluera spontanément.

Pour une réaction de type $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ à une température et une pression données :

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

où l'activité a de chacun des constituants du système est :

- pour un gaz : sa pression partielle en atmosphère
- pour une espèce en solution : sa concentration molaire en mol/L

Pour le quotient réactionnel, contrairement aux constantes d'équilibre, ce sont les concentrations et les pressions initiales ou à un instant donné qui interviennent dans son expression, non celles à l'équilibre.

- Si $Q < K$: le système évoluera dans le sens de la formation des produits.
- Si $Q > K$: le système évoluera dans le sens de formation des réactifs.

4/ Loi de Dalton et loi d'Avogadro

Loi d'Avogadro

Des volumes égaux de gaz différents, pris dans des conditions identiques de température et de pression contiennent le même nombre de particules c'est-à-dire le même nombre de moles.

Une mole de gaz occupe toujours le même volume dans des conditions de température et de pression données et ce quelle que soit la nature du gaz.

Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange de gaz est la somme des contributions dues à chacun des gaz qui constituent le mélange

$$P_{\text{totale}} = \sum P_i \text{ avec } P_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

Dès lors la pression partielle d'un gaz peut être exprimée en fonction de la pression partielle du mélange ainsi qu'en fonction de sa fraction molaire $X_i = \frac{n(i)}{n(\text{total})}$

$$P_i = \frac{n(i)}{n(\text{total})} \cdot P_{\text{totale}} = X_i \cdot P_{\text{totale}}$$

5/ Coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation α donne l'état d'avancement de la réaction à l'équilibre

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initialement présentes}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

6/ Déplacement d'un équilibre chimique

Principe de Le Chatelier

Si on impose une modification (température, pression, concentration) à un système chimique à l'équilibre, il s'ensuit la réaction chimique qui s'oppose en partie à la modification imposée ; le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre.

Bibliographie :

Exercices de chimie générale relatifs au cours du professeur R.Cloots, ULG, 2004
Exercices de chimie générale relatifs au cours du professeur J.F Dereux, ULG, 2004
Mc Quarrie , *Chimie générale*, Traduction 3^{ème} édition, édition De Boeck, 2003.
Travail d'évaluation formative du cours du professeur P.Colson (ULg).