

---

## Corrigé de la série n° 5 : Equilibres chimiques

### Exercice n° 1

Rappels :

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_T^\circ$  peut être calculée à partir des deux expressions

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

ou

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum n_i \Delta_f G_T^\circ(\text{Produit } i) - \sum n_j \Delta_f G_T^\circ(\text{Réactifs } j)$$

avec  $\Delta_f G_T^\circ$  est l'enthalpie libre de formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence calculé par

$$\Delta_f G_T^\circ = \Delta_f H_T^\circ - T \Delta_f S_T^\circ.$$

- Si  $\Delta_r G_T^\circ > 0$  : la réaction n'est pas thermodynamiquement possible (Réaction non spontanée).
- Si  $\Delta_r G_T^\circ < 0$  : la réaction est thermodynamiquement possible (Réaction spontanée).
- Si  $\Delta_r G_T^\circ = 0$  : le système est à l'état d'équilibre ( il n'y a pas d'évolution du système).

a-



Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standard, il faut calculer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G_{298}^\circ$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaO}(s)) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaCO}_3(s)) \\ &= -393.14 - 634.11 + 1210.11 = 182.86 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{r,298}^\circ &= S_{298}^\circ(\text{CaO}(s)) + S_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) - S_{298}^\circ(\text{CaCO}_3(s)) \\ &= 213.6 + 39.71 - 92.8 = 160.51 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

donc

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 182.86 - 298 \times 160.51 \times 10^{-3} = 135.00 \text{ KJ}$$

$\Delta_r G_{298}^\circ > 0 \Rightarrow$  La réaction de décomposition de  $\text{CaCO}_3(s)$  est impossible à 25°C

**b-**

Pour que la décomposition de  $\text{CaCO}_3(s)$  devienne possible, il faut que  $\Delta G_{r,298}^0 < 0$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \leq 0$$

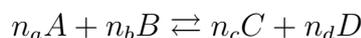
$$T \geq \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

$$T \geq 1129.24^\circ\text{K} = 866.24^\circ\text{C}$$

C'est à dire : A la pression atmosphérique, le composé  $\text{CaCO}_3(s)$  se décompose à partir de  $855.24^\circ\text{C}$

## Exercice n° 2

Rappel :



Les concentrations des constituants de la réaction précédente vérifient la relation suivante à l'équilibre :

$$K_c = \frac{[C]^{n_c} \times [D]^{n_d}}{[A]^{n_a} \times [B]^{n_b}}$$

avec  $K_c$  est la constante d'équilibre relative aux concentrations et  $[A]$  est la concentration molaire du constituant A

Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$K_P = \frac{P_C^{n_c} \times P_D^{n_d}}{P_A^{n_a} \times P_B^{n_b}}$$

### 1- Calculons le volume de l'enceinte sachant que la constante d'équilibre $K_c=0.041$ à $230^\circ\text{C}$ .

Le pentachlorure de phosphore se dissocie selon l'équation



La substance de départ étant le  $\text{PCl}_5$  seul, on a, à l'équilibre : 0.53 mol de  $\text{PCl}_3$ , 0.53 mol de  $\text{Cl}_2$  et 0.32 mol de  $\text{PCl}_5$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{V} = \frac{0.53^2}{0.32} \frac{1}{V} = 0.041$$

On tire  $V = 21.4\text{l}$

## 2- Déterminons la pression totale, les pressions partielles et la valeur de $K_P$

La loi des gaz parfait donne la pression totale  $P_T = \frac{n_T RT}{V_T}$ . Le nombre de moles total à l'équilibre est

$$n_T = 0.53 + 0.53 + 0.32 = 1.38 \text{ mol}$$

soit

$$P_T = \frac{1.38 \times 0.082 \times 503}{21.4} = 2.696 \text{ atm}$$

On en déduit les pressions partielles :  $P_i = X_i P_T$ ,  $X_i$  étant la fraction molaire du constituant  $i$ . On trouve :

$$P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 1.03 \text{ atm} \text{ et } P_{PCl_5} = 0.62 \text{ atm}$$

Et par la suite :

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = 1.71$$

## 3- Calculons le coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore

Le coefficient de dissociation  $\alpha$  représente la proportion de produit dissocié

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole du Produit dissocié}}{\text{nombre de mole initial}} = \frac{n_{\text{Produit dissocié}}}{n_{\text{initial}}}$$

Si l'enceinte contient initialement  $n_0$  moles de pentachlorure de phosphore et si  $\alpha$  est le coefficient de dissociation défini par  $\alpha = \xi/n_0$ ,  $\xi$  étant l'avancement de la réaction, on peut remplir le tableau suivant :

quantités en moles	$PCl_5$	$PCl_3$	$Cl_2$	Total
Instant initial $t_0$	$n_0$	0	0	$n_0$
Instant $t$	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$\xi = n_0\alpha$	$\xi = n_0\alpha$	$n_0 + \xi = n_0(1 + \alpha)$

Sachant qu'à l'équilibre, on a  $n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = \xi = 0.53 \text{ moles}$  et  $n_{PCl_5} = n_0 - \xi = 0.32 \text{ mol}$ . On en déduit :  $n_0 = 0.85 \text{ mol}$  et par la suite  $\alpha = 0.624$

---

#### 4- Le coefficient de dissociation et la composition du mélange gazeux à l'équilibre si le volume offert était doublé

La température n'ayant pas changé, on a

$$K_c = \frac{n_{PCl_3} n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} \frac{1}{V} = \frac{n_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{V} = 0.041$$

En doublant le volume, on aura

$$K_c = \frac{0.85 \alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{42.8} = 0.041$$

d'où

$$\alpha = 0.737, \xi = 0.626 \text{ mol}$$

La composition du mélange gazeux à l'équilibre

	<i>PCl<sub>5</sub></i>	<i>PCl<sub>3</sub></i>	<i>Cl<sub>2</sub></i>	Total
nombre de moles	0.224	0.626	0.626	1.476
composition en mole	15.1	42.4	42.4	100

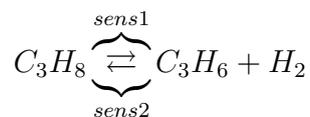
#### Exercice n° 3

Rappel :

L'augmentation de la température déplace l'équilibre d'une réaction dans le sens endothermique.

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses

**a- Influence de la température et de la pression sur l'équilibre suivant :**



---

### - Influence de la température

L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Calculons l'enthalpie de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(C_{3H_6}) + \underbrace{\Delta_f H_{298}^\circ(H_2)}_{=0} - \Delta_f H_{298}^\circ(C_3H_8) \\ &= 20.4 + 103.7 = 124.1 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta_r H_{298}^\circ > 0 \Rightarrow$  Si T augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1 (La réaction de craquage du propane à 298°K) est une réaction endothermique qui nécessite l'apport de de chaleur.

### - Influence de la pression

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses. comme  $\Delta = 1 > 0$ . Donc si P augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2.

### - b Calcul de la constante d'équilibre $K_P = ?$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

avec

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298}^\circ(C_{3H_6}) - \Delta_f G_{298}^\circ(C_3H_8) \\ &= 86.2 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

On trouve  $K = 8.10^{-16}$  Conclusion : La constante d'équilibre  $K \ll 1$ , on peut considérer que la réaction n' a pas lieu à 25°C

### - c

Si l'on veut obtenir un taux de conversion de 0.9 cela signifie que pour 1 mole de propane introduite, on doit avoir à l'équilibre 0.1 mole de propane et 0.9 mol de propène et de dihydrogene.

$$K_P = \frac{n_{H_2} n_{C_3H_6}}{n_{C_3H_8}} \frac{P}{n_T} = \frac{0.9 \times 0.9}{0.1} \frac{1}{1.9}$$

avec  $n_T = n_{C_3H_6} + n_{H_2} + n_{C_3H_8} = 1.9$

On trouve  $K_P = 4.26$