Série de TD N°5 de Chimie 2

Exercice 1 (à faire en TD)

1. Soit les équilibres chimiques suivants :
   $\mathbf{H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HI_{\,(g)}}$
   $\mathbf{CaCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}}$

Donner pour chaque équilibre chimique, les expressions de K_C et K_P.

2. La constante d'équilibre de la réaction suivante est K_C = 0,04 à T = 500 K :

$$\mathbf{PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}}$$

Dans un récipient de 5 litres, on introduit 0,2 moles de PCl_5 et 0,1 mole de PCl_3. Calculer :

a) La composition du mélange à l'équilibre. En déduire la pression totale dans le récipient à l'équilibre.
b) Les pressions partielles des constituants à l'équilibre. En déduire la valeur de K_p à 500K.

Exercice 2 (à faire en cours)

L'enthalpie standard de la réaction suivante à 650°C, à une pression de 1atm, est de 38 kJ/mol.

$$\mathbf{CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_{(graphite)} + 2H_{2(g)}}$$

1. Quelle est l'influence sur cette réaction :
   a- Si on augmente la pression ?
   b- Si on diminue la température ?

2. La constante K_P de cet équilibre vaut 2 à 650°C. On part d'un mélange d'1 mole de CH_4 et d'1 mole de H_2 à 650°C sous une pression constante de 1 atm. Quelle est la composition du mélange gazeux à l'équilibre ?

Exercice 3 (supplementaire)

Soit la réaction suivante :

$$\mathbf{4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)}$$

1- Donner l'expression de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.
2- La réaction est-elle possible à 298 K ?
3- Calculer la constante d'équilibre à 298 K.
4- La constante d'équilibre vaut 11.3 à 490 °C. Calculer ΔH_R °, si celle-ci ne varie pas avec la température.
5- Est-il intéressant de travailler à 25 ou 490 °C ? Pourquoi ?

Données : ΔG_f °(HCl)g = -96.3 KJ/mol, ΔG_f °(H_2O)g = -229 KJ/mol

Corrigé de la Série de TD N°5

Exercice 1

1. Soit les équilibres chimiques suivants :

$\mathbf{H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \leftrightarrow 2HI_{\,(g)}}$: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ et $K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}.\ P_{I_2}}$

$\mathbf{CaCO_{3\,(s)} \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}}$: $K_c = [CO_2]$ et $K_P = P_{CO_2}$

2. a) Composition du mélange gazeux à l'équilibre :

$$\mathbf{PCl_{5(g)} \leftrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}}$$

Instant	$\mathbf{PCl_{5(g)}}$	$\mathbf{PCl_{3(g)}}$	$\mathbf{Cl_{2(g)}}$	total
Initial (t=0)	0,2 mole	0,1 mole	0 mole	0,3 mole
Equilibre	0,2 - ξ	0,1 + ξ	0 + ξ	0,3 + ξ

On a : $K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$

Et on sait que: $[C]_i = \frac{n_i}{V} \Rightarrow K_c = \frac{\frac{n_{PCl_3}}{V}\frac{n_{Cl_2}}{V}}{\frac{n_{PCl_5}}{V}} = \frac{(0{,}1+\xi)(\xi)}{(0{,}2-\xi)}\frac{1}{V} = 0{,}04$ où : V = 5 litres

On aura une équation du second ordre suivante :

$\xi^2 + 0{,}3\xi - 0{,}04 = 0$

La résolution de cette équation donne ξ = 0,1moles, donc :

$n_{PCl_5} = 0{,}2 - \xi = 0{,}1$ moles
$n_{PCl_3} = 0{,}1 + \xi = 0{,}2$ moles
$n_{Cl_2} = \xi = 0{,}1$ moles

Déduire la pression totale dans le récipient à l'équilibre

$P_tV = n_tRT \Rightarrow P_t = \frac{n_tRT}{V}$ = 3,28 atm où : $n_t = 0{,}3 + \xi = 0{,}4$moles

b) **Les pressions partielles des constituants à l'équilibre**

$P_i = x_iP_t = \frac{n_i}{n_t}P_t \Rightarrow P_{PCl_5} = P_{Cl_2} = 0{,}82\ atm$

$P_{PCl_3} = 1{,}64\ atm$

Déduire la valeur de K_p à 500K

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}\ .\ P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = 1{,}64\ atm$$

K_p peut être aussi calculée par la relation : $K_p = K_C(RT)^{\Delta \upsilon gaz}$

Exercice 2

1. **a)** Une augmentation de la pression va favoriser le sens 2 qui est celui minimisant le nombre de moles de gaz.
   b) Une diminution de la température va favoriser le sens exothermique correspondant dans cette réaction au sens 2.

2. **Composition du mélange gazeux à l'équilibre :**

	$CH_{4(g)} \leftrightarrow$	$C_{(graphite)}$	$2H_{2(g)}$	total
t = 0	1 mole		1 mole	2 mole
équilibre	1 - ξ		1 + 2ξ	2 + ξ

On a : $K_P = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$

Sachant que : $P_i = x_i P_t = \frac{n_i}{n_t} P_t \Rightarrow P_{H_2} = \frac{1+2\xi}{2+\xi} P_t$

$$P_{CH_4} = \frac{1-\xi}{2+\xi} P_t$$

Donc : $K_P = \frac{\left(\frac{1+2\xi}{2+\xi} P_t\right)^2}{\frac{1-\xi}{2+\xi} P_t} = \frac{(1+2\xi)^2}{(1-\xi)(2+\xi)} P_t = 2$ où : P_t = 1 atm

ξ = 0,38 moles (après résolution de cette équation du second ordre)

Donc à l'équilibre :

n_{H_2} =1 - ξ = 0,62 moles

$n_{CH_4} = 1 + 2\,\xi = 1{,}76$ moles.

Exercice 3

1-l'expression de la constante K_P

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$$

On a :

$$K_P = \frac{P_{Cl_2}^2 P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

2- La réaction est possible à $T_0 = 298$ si $\Delta G^\circ_{(R,T_0)} < 0$

On a : $\Delta G^\circ_{(R,T_0)} = 2\Delta G^\circ_f(H_2O)_g - 4\Delta G^\circ_f(HCl)_g$, car $\Delta G^\circ_f(Cl_2)_g = \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$

$\Delta G^{\circ}_{(R,T_0)}$ = -72.8 KJ < 0, donc la réaction est possible à 298 K

3- Calcul de la constante d'équilibre à 298 K

A l'équilibre on a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = -RT_0 \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^{\circ}_{(R,T_0)}}{RT_0})$

$K_p = \exp(\frac{72.8\ 10^3}{8.314\times298}) = 5.77.10^{12}$

4- Calcul de l'enthalpie de l'équilibre (ΔH^0_R) à T_1 = 490 °C, si celle- ci ne varie pas avec la température

D'après la loi de Van'T Hoff on a : $d\ln K_P = \frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}.\frac{dT}{T^2} \Longrightarrow \int_{K_P(T_0)}^{K_P(T_1)} d\ln K_P = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}.\frac{dT}{T^2}$

Sachant que ΔH°_R est indépendante de la température on aura donc :

$[\ln K_P]_{K_P(T_0)}^{K_P(T_1)} = -\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}[\frac{1}{T}]_{T_0}^{T_1} \Longrightarrow \ln K_P(T_1) - \ln K_P(T_0) = -\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}]$

Donc: $\Delta H^0_R = -R(\frac{ln K_P(T_1) - ln K_P(T_0)}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0})})$

À T_1 = 763 K on a: K_p = 11.3

À T_0 = 298 K on a: $K_p = 5.77\ 10^{12}$

D'où : $\Delta H^0_R = -8.31(\frac{\ln 11.3 - \ln 5.77.1012}{\frac{1}{763} - \frac{1}{298}}) = -109.60$

Donc : ΔH^0_R = -109.60 KJ

5- Il est plus intéressant de travailler à 298 K que de travailler à 763 K (490 °C) car

K_p (763 K)<<< K_p (298 K) $\Longrightarrow$ Pression des produits à 298 K est supérieure à celle des produits à 763 K donc le nombre de mole des produits de la réaction à 298 K est plus important à celui de la réaction à 763K.