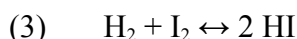
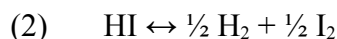
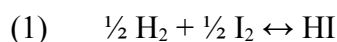


Équilibres en phase homogène et hétérogène

Exercice 1: Formalisme de la constante d'équilibre

Soient les 4 équilibres suivant étudiés en phase gazeuse homogène:



- 1) Quelle sont les relations entre les constantes K_2 , K_3 , K_4 et la constante K_1 ?

L'équilibre (4) correspond à la dissociation de l'iodure d'hydrogène. Si on porte à 375°C de l'iodure d'hydrogène dans une enceinte fermée, on observe que l'équilibre s'établit quand 20% de HI se sont transformés.

- 2) Cette valeur dépend-elle de la pression à l'équilibre? Justifier
- 3) En déduire la valeur de K_3 à 375°C.
- 4) Déterminer la valeur de K_3 à 500K, sachant que K_1 est de l'ordre de 9 à cette température.
- 5) De ces deux valeurs, déduire l'influence d'une augmentation de la température sur cet équilibre.

Correction :

1)

$$K_1 = \frac{(P(\text{HI}))}{(P(\text{H}_2))^{1/2} P(\text{I}_2)^{1/2}}$$

→

$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

$$K_2 = \frac{(P(\text{I}_2))^{1/2} P(\text{H}_2)^{1/2}}{(P(\text{HI}))}$$

$$K_3 = \frac{(P(\text{HI}))^2}{(P(\text{H}_2)) P(\text{I}_2)} = K_1^2$$

→

$$K_3 = \frac{1}{K_4}$$

$$K_4 = \frac{(P(\text{H}_2)) P(\text{I}_2)}{(P(\text{HI}))^2} = \frac{1}{K_1^2}$$

- 2) A température constante, si la pression augmente alors le volume diminue ($PV=nRT$).
L'équilibre est alors déplacé dans le sens qui entraîne une diminution du nombre de moles de gaz. On observe le phénomène inverse si on diminue la pression.

3)

	2 HI	H ₂	I ₂
Etat initial	n_0	0	0
Etat final	$n_0 - 2x$	x	x
Etat final	0,8 n_0	0,1 n_0	0,1 n_0

20% de HI consommé implique qu'à l'état final le nombre de moles de HI restant est de 80% de n_0 .

D'où $0,8 n_0 = n_0 - 2x$

$x = 0,2 n_0 / 2 = 0,1 n_0$

A 375°C $K_4 = \frac{(0,1 n_0)^2}{(0,8 n_0)^2} = 1,6 \cdot 10^{-2}$

$K_3 = \frac{1}{K_4} = \frac{1}{(1,6 \cdot 10^{-2})} = 62,5$

4)

A 500K $K_1 = 9 \rightarrow K_3 = K_1^2 = 81$

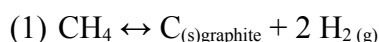
5)

500K = 227°C

$K_3(375^\circ\text{C}) < K_3(227^\circ\text{C}) \rightarrow$ quand on diminue la température, la constante d'équilibre augmente, l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct (réaction exothermique).

Exercice 2: Dissociation du Méthane

L'enthalpie standard de la réaction (1), à 650°C et $P = P^\circ = 1 \text{ atm}$, est de 38 kJ/mol.



- 1) Quelle est l'influence sur cette réaction d'une augmentation de la pression?
- 2) Quelle est l'influence sur cette réaction d'une diminution de la température?

La constante K de cet équilibre vaut 2 à 650°C. On part d'un mélange d'1 mole de CH₄ et d'1 mole de H₂ à 650°C sous une pression constante de 1 atm.

- 3) Dans quel sens la réaction (1) évoluera pour établir l'équilibre?
- 4) Quel est, à l'équilibre (650°C, 1 atm) la composition du mélange gazeux?

Correction:

- 1) Une augmentation de la pression ($\Delta P > 0$) va entraîner une diminution du volume ($\Delta V < 0$); l'équilibre de la réaction est déplacé dans le sens indirect qui est celui minimisant le nombre de moles de gaz.

- 2) Une diminution de la température va favoriser le sens exothermique de la réaction (qui est ici le sens indirect car le sens direct est ici endothermique : $\Delta_r H^\circ = + 38 \text{ kJ/mol} > 0$).
- 3) $K = 2 > 1$, la réaction va donc évoluer dans le **sens direct**.
- 4)

	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{C}_{(s)} \text{ graphite}$	$2 \text{ H}_{2(g)}$	Nombre de moles de gaz total
Etat initial	1	0	1	2
Etat final	$1 - \xi$	ξ	$1 + \xi$	$2 + \xi$

$$K = \frac{(P(\text{H}_2))^2}{(P(\text{CH}_4))} = 2 = \frac{(1 + 2\xi)^2}{[(1 - \xi)(2 + \xi)]}$$

$$1 + 4\xi + 4\xi^2 = 4 - 4\xi - 4\xi^2$$

$$8\xi^2 + 8\xi - 3 = 0$$

$$\xi = \mathbf{0,37 \text{ mol}}$$

Etat final:

$$n(\text{CH}_4) = 1 - 0,37 = 0,63 \text{ mol}$$

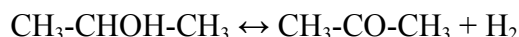
$$n(\text{C}) = 0,37 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 1 + 0,37 = 1,37 \text{ mol}$$

Remarque : C'est exercice est un parfait exemple d'application des lois de modération de Le Châtelier, lois qui doivent être parfaitement comprises car il n'existe pas de résultat en général, il faut donc savoir les appliquer au cas par cas.

Exercice 3: Dissociation d'un alcool

On étudie la dissociation de l'alcool isopropylique à 450K:



Tous les produits et les réactifs sont gazeux et sont considérés comme des gaz parfaits. On appelle α le taux de dissociation de l'alcool.

- 1) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de α .
- 2) Calculer le taux de dissociation α sachant qu'à l'équilibre, la pression totale est $P_t = 1 \text{ atm}$ et que $K = 0,44$ à 450K.
- 3) Indiquer le sens de variation de α lorsqu'on augmente la pression.
- 4) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de l'alcool isopropylique sachant qu'à 450K (en kJ/mol): $D_{\text{C=O}} = 749$, $D_{\text{C-O}} = 358$, $D_{\text{C-H}} = 413$, $D_{\text{O-H}} = 463$, $D_{\text{H-H}} = 436$. Préciser le sens endo ou exothermique de la réaction.
- 5) En déduire le sens de variation de K et de α lorsqu'on augmente la température à volume constant.

Correction:

1)

	CH ₃ -CHOH-CH ₃	CH ₃ -CO-CH ₃	H ₂
Etat initial	n ₀	0	0
Etat final	n ₀ - ξ	ξ	ξ
Etat final	n ₀ - αn ₀	αn ₀	αn ₀

Par définition $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$

$$K = \frac{\left(\frac{\alpha n_0}{n_0 + \alpha n_0}\right)^2}{\left(\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}\right)} = \frac{(\alpha^2)}{(\alpha+1)^2} \times \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) = \frac{(\alpha^2)}{[(1-\alpha)(1+\alpha)]} = \frac{(\alpha^2)}{(1-\alpha^2)}$$

$$K = \frac{(\alpha^2)}{(1-\alpha^2)}$$

2)

$$K = \frac{(\alpha^2)}{(1-\alpha^2)} \leftrightarrow K - \alpha^2 K - \alpha^2 = 0$$

$$\alpha^2(-K - 1) = -K$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{(K+1)} = \frac{0,44}{(0,44+1)} = 0,31$$

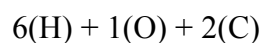
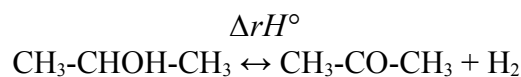
$$\alpha = 0,55$$

Le taux de dissociation de l'alcool est de **55%**.

3)

Lorsqu'on augmente la pression, le volume diminue → le système évolue en sens inverse (il tend vers un nombre minimal de moles gazeuses) → le coefficient de dissociation α diminue.

4)



$$\Delta_r H^\circ = 7\text{D(C-H)} + \text{D(O-H)} + \text{D(C-O)} - 6\text{D(C-H)} - \text{D(H-H)} - \text{D(C=O)}$$

$$\Delta_r H^\circ = \text{D(C-H)} + \text{D(O-H)} + \text{D(C-O)} - \text{D(H-H)} - \text{D(C=O)}$$

$$\Delta_r H^\circ = 413 + 463 + 358 - 436 - 749$$

$$\Delta_r H^\circ = 49 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est donc **endothermique**.

5)

En augmentant la température, la réaction va évoluer dans le sens 1 car elle est endothermique. K et α vont donc augmenter.

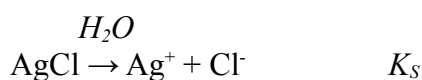
Exercice 4: Solubilité du chlorure d'argent

- 1) Sachant que la constante de l'équilibre de solubilité K_S du chlorure d'argent (AgCl) vaut $10^{-9,8}$, quelle quantité maximale (en mol/L) de chlorure d'argent peut-on dissoudre dans de l'eau pure ?
- 2) Que devient cette solubilité dans une solution contenant déjà 10^{-3} mol/L de NaCl?

Données: $10^{-0,8} = 0,16$; $\sqrt{1,6} = 1,26$

Correction:

1)

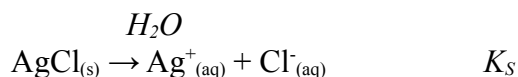


	AgCl	Ag ⁺	Cl ⁻
État initial	c_0	0	0
État final	$c_0 - s$	s	s

$$K_S = s^2 \rightarrow s = \sqrt{10^{-9,8}} = \sqrt{10^{-9} \times 10^{-0,8}} = \sqrt{0,16 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

On peut donc dissoudre $1,26 \cdot 10^{-5}$ moles dans 1L d'eau pure.

2)



	AgCl _(s)	Ag ⁺ _(aq)	Cl ⁻ _(aq)
État initial	c_0	0	10^{-3}
État final	$c_0 - s$	s	$10^{-3} + s$

$$K_S = s(10^{-3} + s)$$

On étudie ici l'effet ions communs (il y a déjà du Cl⁻ présent dans la solution). Cet effet diminue la solubilité du chlorure d'argent, on peut donc réaliser une approximation:

Hypothèse:

$$s \ll 10^{-3}$$

$$s = K_S / 10^{-3} = 10^{-9,8} / 10^{-3} = 10^{-6,8}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

On vérifie l'hypothèse de départ, $1,6 \cdot 10^{-7} \ll 10^{-3}$.

Solubilité du chlorure d'argent

La constante de solubilité de AgCl est de 10^{-10} , celle de PbCl_2 est de $1,8 \cdot 10^{-5}$.

QCM1: Que vaut la solubilité de AgCl dans l'eau pure ?

- A- $10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- B- $10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- C- 10^{-6} mol/L
- D- 10^{-5} mol/L
- E- 10^{-4} mol/L

QCM1: Que vaut la solubilité de AgCl dans l'eau pure ?

- A- $10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- B- $10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- C- 10^{-6} mol/L
- D- 10^{-5} mol/L
- E- 10^{-4} mol/L

On peut tout d'abord éliminer les deux premières propositions car l'unité de la solubilité est mol/L et non mol^2/L^2 .

	AgCl	Ag ⁺	Cl ⁻
État initial	c_0	0	0
État final	$c_0 - s$	s	s

$$K_S = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

QCM2: Que vaut la solubilité de PbCl_2 dans l'eau pure ?

- A- $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- B- $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- C- $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- D- $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- E- $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}$

QCM2: Que vaut la solubilité de PbCl_2 dans l'eau pure ?

- A- $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- B- $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- C- $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- D- $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- E- $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}$

Même remarque que la question précédente, on peut éliminer la première et la dernière propositions en raison des mauvaises unités.

	PbCl_2	Pb^{2+}	2Cl^-
État initial	c_0	0	0
État final	$c_0 - s$	s	2s

$$K_s = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{4}}$$

On considère que $1,8 \approx 1,6$.

On a donc:

$$s = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{0,4 \cdot 10^{-5}} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-6}} = \sqrt[3]{4} \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

On en déduit que la seule proposition possible est la proposition D, en effet $\sqrt[3]{4} \approx 1,6$

NB: Rappelez vous que lors du concours la calculatrice n'est pas autorisée, il faut donc s'efforcer de simplifier au maximum les calculs et réfléchir par élimination des propositions fausses.

QCM3: Quelle est la solubilité de AgCl dans une solution d'ammoniac à 1 mol/L sachant que:

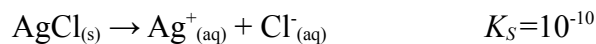


- A- $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- B- $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- C- $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- D- $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- E- $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L

QCM3: Quelle est la solubilité de AgCl dans une solution d'ammoniac à 1 mol/L sachant que:



- A- $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- B- $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- C- $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- D- $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- E- $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L



$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$s = [\text{Ag}^+] + K[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

$$s = [\text{Ag}^+] (1 + K[\text{NH}_3]^2)$$

$$s^2 = K_s (1 + K[\text{NH}_3]^2)$$

$$s^2 = 10^{-10} (1 + 10^7)$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \rightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / s$$

$$s = \sqrt{10^{-10} \times (1 + 10^7)} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Aïe! Mon calcul rénal...

Un malade souffre d'un calcul rénal d'une masse de 0,768g. On suppose que ce calcul est uniquement composé d'oxalate de calcium CaC_2O_4 . A la température considérée, le produit de solubilité de CaC_2O_4 est $K_s = 3,6 \cdot 10^{-9}$.

QCM4: Quel est le volume minimal d'eau nécessaire à la dissolution complète du calcul?

- A- 1L
- B- 3L
- C- 10L
- D- 30L
- E- 100L

QCM4: Quel est le volume minimal d'eau nécessaire à la dissolution complète du calcul?

- A- 1L
- B- 3L
- C- 10L
- D- 30L
- E- 100L

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2M(\text{C}) + M(\text{Ca}) + 4M(\text{O}) = 2 \cdot 12 + 40 + 16 \cdot 4 = 24 + 40 + 64$$

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{M(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \frac{0,768}{128} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

	CaC_2O_4	Ca^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
État initial	c_0	0	0
État final	$c_0 - s$	s	s

$$K_s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-10}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilité représente le nombre de moles d'oxalate de calcium que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau.

Dans un litre d'eau on peut donc dissoudre $6 \cdot 10^{-5}$ moles d'oxalate de calcium.

Le calcul rénal est constitué de $6 \cdot 10^{-3}$ moles d'oxalate de calcium.

Une règle de 3 donne donc aisément le nombre de litre d'eau nécessaire à la dissolution du calcul que l'on notera x.

$$x = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-5}} = 100\text{L}$$

100L d'eau sont nécessaires à la dissolution du calcul rénal.

QCM5: Si l'eau de dissolution contient initialement du CaCl_2 , comment cela influence-t-il la réponse précédente?

A- La dissolution du calcul est favorisée

B- La dissolution du calcul est défavorisée

C- Cela n'a aucun effet

D- La question n'a pas de sens

E- Dans un premier temps, la dissolution du calcul est défavorisée puis avec l'augmentation de pH, la dissolution du calcul finira par être favorisée.

QCM5: Si l'eau de dissolution contient initialement du CaCl_2 , comment cela influence-t-il la réponse précédente?

A- La dissolution du calcul est favorisée

B- La dissolution du calcul est défavorisée (*effet ions communs*)

C- Cela n'a aucun effet

D- La question n'a pas de sens

E- Dans un premier temps, la dissolution du calcul est défavorisée puis avec l'augmentation de pH, la dissolution du calcul finira par être favorisée. (*le pH n'entre pas en jeu dans cette réaction*)

Données (g/mol): $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16$, $M(\text{Ca}) = 40$.

Ce document ainsi que l'intégralité des cours de P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante: <http://coursplbichat-larib.weebly.com>