

EXERCICES D'ENRICHISSEMENT SUR LES EQUILIBRES CHIMIQUES T.S.E & T.S.Exp LMMS 2017-2018

Donnée : $R = 0,082 \text{ L.atm.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits.

Exercice 1 :

Écris pour chacun des équilibres suivants :

- l'influence de la température ;
- l'influence de la pression ;
- la loi d'action de masse ;
- la relation qui existe entre les constantes K_c et K_p à la température constante ;
- la valeur de la variance.

- a) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 + 22 \text{Kcal}$
- b) $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 - 42 \text{ kcal}$
- c) $4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 + 38,8 \text{ Kcal}$
- d) $\text{NH}_4\text{HS (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{(g)} + \text{H}_2\text{S (g)} + 22,25 \text{ Kcal}$

Exercice 2 :

Soit la réaction exothermique traduite par l'équation –bilan : $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Précise l'influence d'une variation de température et de pression sur cet équilibre. Énonce les lois correspondantes.

Exercice 3 :

L'acétate d'isoamyle (ou éthanoate de 3-méthylbutyle) est un ester de densité par rapport à l'eau : $d = 0,87$. Pour le synthétiser, le laborantin chauffe à reflux (pendant 2h environ) 30 g d'acide acétique et 44 g de 3-méthylbutan-1-ol, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Lorsque la transformation est achevée, il recueille 50 mL d'ester après purification.

- a) Ecris l'équation de la réaction.
- b) Pourquoi chauffe-t-on ? Précise le rôle de l'acide sulfurique.
- c) Calcule les quantités de matière d'acide carboxylique et d'alcool pour réaliser cette expérience.
- d) Détermine la quantité de matière d'ester qu'on aurait pu théoriquement obtenir.
- e) Calcule la masse d'ester obtenu. En déduis la quantité de matière d'ester pratiquement formé.
- f) Dis pourquoi la quantité de matière d'ester théorique est différente de celle pratiquement formée ? Calcule donc le rendement de la réaction.

Exercice 4 :

On mélange 6,0 g de propan-1-ol et 6,0 g d'acide éthanoïque. On ajoute de l'acide sulfurique concentré et on chauffe pendant 1 heure. À l'équilibre, l'analyse montre qu'il s'est formé 5,8 g d'ester.

- 1) Ecris l'équation chimique de la réaction et donne son nom général.
- 2) Montre que les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.
- 3) Calcule le nombre de moles d'ester formé. En déduis le rendement de la réaction.
- 4) Précise le rôle de l'acide sulfurique et du chauffage.
- 5) Suggère des modifications à apporter à la réalisation de cette manipulation de façon à en améliorer le rendement.

Exercice 5 :

Dans un récipient primitivement vide, de volume 10 litres maintenu à 700°C, on introduit une mole d'oxyde de carbone et une mole d'eau (gazeuse) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Donné : Equation des gaz parfaits : $P.V = n. R. T$ avec $R = 0,082 \text{ L.atm.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits.

- 1) Montre qu'avant toute réaction la pression totale dans le récipient est égale à 15,9 atmosphères.
- 2) Détermine la pression totale dans le récipient une fois que s'est établi l'équilibre.
- 3) La pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre est 3,3 atmosphères. En déduis les deux constantes K_p et K_c de l'équilibre pour la température de 700°C.

Exercice 6 :

Soit l'équilibre $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{Q}$

- 1) Quelle est l'influence de la :
 - a) température sur cet équilibre ?
 - b) pression totale sur cet équilibre ?
- 2) En maintenant la température et le volume constant on ajoute une mole de C et une mole de CO_2 , pour cet équilibre $K_p = 14,1 \text{ atm}$ à 850°C, donne la valeur correspondante de K_c à 850°C.

Exercice 7 :

Soit l'équilibre $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2 + 10 \text{ Kcal}$

- 1) Précise l'effet :
 - a) d'une baisse de température ;
 - b) d'une augmentation de la pression totale.
- 2) Sachant que $K_p = 0,028$ à 25°C, calcule le taux de dissociation de HI à 25°C.

Exercice 8 :

La constante d'équilibre K_P de la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$ est égale à 6,24 atmosphère à 927°C.

- 1) Calcule la variance du système.
- 2) Calcule K_C à 927°C.
- 2a) Établis l'expression du degré de dissociation α de l'éthane (C_2H_6) à l'équilibre en fonction de P (pression totale du mélange), et K_P . Comment varie α avec P ?
- b) Calcule α pour $P = 1 \text{ atm}$; $P = 2 \text{ atm}$ à 927°C.
- c) Pouvait-on prévoir le sens de variation de α en fonction de P en appliquant la loi de Le Chatelier ? Justifie la réponse.
- 3) Dans un récipient vide, on introduit 15 g d'éthane et 1 g de dihydrogène. Calcule le nombre de mole x d'éthylène obtenu à l'équilibre si la pression totale du mélange est $p = 3,12 \text{ atm}$ et la température $t = 927^\circ\text{C}$.

Exercice 9 :

Soit l'équilibre homogène gazeux $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 - 21 \text{ kcal}$.

- 1) Quel est l'influence de la température sur cet équilibre ?
- 2) Exprime K_p en fonction du coefficient de dissociation α de PCl_5 et la pression régnante à l'équilibre.
- 3) Sachant qu'à une certaine température, 40% de PCl_5 sont dissociés sous une pression de 2 atmosphères, calcule K_p à cette température.

Exercice 10 :

On considère la dissociation de l'acide iodhydrique : $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$

- 1) Quel est l'influence de la pression sur cet équilibre ? Calcule sa variance.
- 2) Sachant qu'on est parti de 2 mol de HI et qu'à l'équilibre 25% de l'acide se sont dissociés, donne :
 - a) la composition du mélange à l'équilibre
 - b) les valeurs de Kc et Kp.
- 3) Que se passe-t-il si on introduit dans le mélange 2 mol de dihydrogène ? Quel est alors le degré de dissociation de l'acide ? Donne la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

Exercice 11 :

Soit la réaction : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

Calcule la constante d'équilibre relative aux concentrations sachant qu'à 448°C, on est parti de 46 g de diiode et 1 g de dihydrogène et qu'à l'équilibre il reste 1,9 g de diiode.

$M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{I}) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 12 :

On considère la réaction suivante : $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ à 300°C

Sachant qu'à cette température $K_p = 11,5 \text{ atm}$, on introduit dans un récipient maintenu à 300°C une quantité de PCl_5 , de pression partielle $P_{\text{PCl}_5} = 10 \text{ atm}$ avant que PCl_5 n'ait commencé à se dissocier.

- a) Détermine les valeurs des pressions partielles de PCl_5 , PCl_3 , Cl_2 lorsque l'équilibre est établi à 300°C.
- b) Une fois l'équilibre atteint, on suppose que le volume réactionnel soit multiplié par 10. Détermine les nouvelles valeurs des pressions partielles de PCl_5 , PCl_3 , Cl_2 après rétablissement de l'équilibre.

Exercice 13 :

Dans un récipient primitivement vide, de volume 10 litres maintenu à 700°C, on introduit une mole d'oxyde de carbone et une mole d'eau (gazeuse) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

- 4) Montre qu'avant toute réaction la pression totale dans le récipient est égale à 15,9 atmosphères.
- 5) Quelle est la pression totale dans le récipient une fois que s'est établi l'équilibre ?
- 6) La pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre est 3,3 atmosphères. En déduis les deux constantes Kp et Kc de l'équilibre pour la température de 700°C.

Exercice 14 :

A 680°C, un échantillon de SO_3 se décompose partiellement en SO_2 et en O_2 lorsque s'établit l'équilibre

$\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; la pression totale du mélange de gaz est 404 kPa et le degré de dissociation de SO_3 est de 0,30.

Détermine la valeur de Kp de la réaction de décomposition du SO_3 à 680°C.

Exercice 15 :

- 1) A une température donnée et à une pression de 1 atm, les pressions partielles des deux gaz participant à l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ sont égales. Calcule alors Kp.
- 2) On augmente la pression totale à 2 atm en comprimant le mélange. Calcule alors leurs pressions partielles et vérifie la loi de Le Châtelier.

Exercice 16 :

Le dioxyde d'azote et son dimère sont en équilibre selon l'équation-bilan : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

- 1) Calcule la variance de ce système. Quels facteurs de l'équilibre peut-on choisir pour définir ce système ?
- 2) Sous une pression de 1 atm et à 54°C, la densité par rapport à l'air du mélange à l'équilibre est 2,34.
 - a) Calcule les pressions partielles des deux constituants.
 - b) Calcule K_p .
 - c) Quelle serait la composition du mélange à la même température sous 10 atm ?

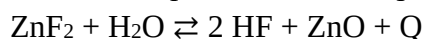
Exercice 17 :

Lorsqu'on mélange, à température ambiante (25°C) une mole d'alcool éthylique pur et une mole d'acide acétique, un équilibre s'établit contenant $\frac{2}{3}$ de mole d'ester et $\frac{2}{3}$ de mole d'eau.

- 1) Écris la réaction complète et indique pour chaque élément le coefficient stœchiométrique, le nombre de moles à l'état initial et à l'état final. En déduis la constante d'équilibre.
- 2) Combien de moles d'ester sont transformées à l'équilibre si l'on mélange :
 - a) trois moles d'alcool et une mole d'acide ?
 - b) une mole d'alcool et une mole d'eau ?
 - c) deux moles d'alcool, une mole d'acide, trois moles d'ester et une mole d'eau ?
- 3) On mélange 60 g d'acide, 23 g d'alcool et 36 g d'eau.
 - a) Détermine la masse d'ester pour que le système n'évolue pas sur le plan chimique.
 - b) Dans le mélange précédent, on ajoute 60 g d'acide. Détermine la composition molaire à l'équilibre.

Exercice 18 :

L'action de la vapeur d'eau à haute température, sur un fluorure métallique, donne lieu à une réaction d'équilibre. Par exemple, pour le fluorure de zinc, on a :



- 1) On considère un système constitué par ces quatre corps en équilibre.
 - a) Quelle est la variance du système ? Quelles conséquences peut-on en déduire ?
 - b) Comment s'applique ici la loi d'action de masse, sachant que ZnF_2 et ZnO sont solides ? On désignera par K_p la constante d'équilibre (exprimée en fonction des pressions partielles).
- 2) Étudie le déplacement de l'équilibre de ce système quand la réaction a lieu à volume constant ou à pression constante (la chaleur de réaction Q est négative : chaleur absorbée).
- 3) Le système considéré est étudié expérimentalement à température constante, sous la pression constante d'une atmosphère. Dans le système en équilibre, on détermine les pressions partielles P_{HF} de l'acide fluorhydrique et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ de la vapeur d'eau. Soit x le rapport de ces deux pressions partielles. Exprime la constante d'équilibre en fonction de x .
- 4) Des séries d'expériences ont donné avec le fluorure de zinc les valeurs suivantes pour x :

t°C	400	500	550	600	650
X	0,093	0,333	0,613	1,00	1,940

Calcule la constante d'équilibre K_p pour chacune de ces températures et trace la courbe donnant $\log K_p$ (logarithme décimal) en fonction de $1/T$ (T en kelvin) ; montre que c'est une droite dont la pente est donnée par les deux points extrêmes.