UNIVERSITE CHEIKH A. DIOP **Année 2022/2023**
Faculté des Sciences et Techniques L1- PCSM
Département de Chimie

TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE PHYSIQUE
Série III-EQUILIBRE CHIMIQUE

Corrigé

Exercice I : $N_2O_4(s) \rightarrow N_2O_4(g)$

1) $N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$; $\Delta H_R = 54,3kJ$

1-a) $\Delta H_R > 0$ ==> une diminution de T déplace l'équilibre dans le sens(2) exothermique ; d'après le principe de Le Chatelier.

1-b) une diminution de P déplace l'équilibre dans le sens(1) correspondant à l'augmentation du nombre total de moles de gaz ; d'après le principe de Le Chatelier.

1-c) D'après le principe de Le Chatelier, l'ajout d'un gaz inerte à V et T constants n'a aucun effet sur l'équilibre.

2)

$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrows$	$2NO_2(g)$	n_T
n_0		-	n_0
$n_0 - x$		$2x$	$n_0 + x$
$n_0(1-\alpha)$		$2\alpha n_0$	$n_0(1+\alpha)$
$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$	

2-a) Le solide se vaporise totalement ==> n(gaz) = n(solide) = n_0 = 1,15/92 = 0,125mol

$P_T = n_T \frac{RT}{V} = n_0(1+\alpha)\frac{RT}{V}$ ==> $\boldsymbol{\alpha = \frac{P_T V}{n_0 RT} - 1 = \frac{0,4x1}{0,0125x0,08314x298} - 1 = 0,292}$

oubien **α = 0,294** si on prend R = 0,083

2-b) $\boldsymbol{K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T = \frac{4(0,292)^2}{1-(0,292)^2} x0,4 = 0,149bar}$

oubien **Kp = 0,164** si on prend α= 0,294

3) α' = 0,5 ==> $K'_p = \frac{4(0,5)^2}{1-(0,5)^2} x0,4 = 0,533bar$

Or $ln\frac{K'_p}{K_p} = -\frac{\Delta H_R}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$

==> $\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta H_R} ln\frac{K'_p}{K_p} = \frac{1}{298} - \frac{8,314}{54,3.10^3} ln\frac{0,533}{0,149} = 0,0031605516$

==> **T' = 316,4K**

Oubien **T' = 314,9K** si on prend Kp = 0,164

Exercice II :

	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$	$n_T = \Sigma n_i$
t_0	n_0		$3n_0$		0	$4n_0$
$t_{éq}$	$n_0 - x$		$3n_0 - 3x$		$2x$	$4n_0 - 2x$
	$n_0(1-\alpha)$		$3n_0(1-\alpha)$		$2\alpha n_0$	$2n_0(2-\alpha)$
X_i	$\frac{1-\alpha}{2(2-\alpha)}$		$\frac{3(1-\alpha)}{2(2-\alpha)}$		$\frac{\alpha}{(2-\alpha)}$	

1) t = 450°C ; $X_{NH_3} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} = 0{,}36$ ==> **$\alpha = 0{,}529$**

$$K_p = K_x . P_T^{-2} = \frac{16.\alpha^2.(2-\alpha)^2.P_T^{-2}}{27.(1-\alpha)^4} = \frac{16 * 0{,}529^2 * (2-0{,}529)^2}{27 * (1-0{,}529)^4 * (300)^2} = \mathbf{8{,}1.10^{-5}.atm^{-2}}$$

2) Toujours à 450°C ; $X'_{NH_3} = \frac{\alpha'}{(2-\alpha')} = 0{,}5$ ==> **α' = 0,667**

T restant constante, alors Kp reste constante.

$$K_p = \frac{16.\alpha'^2.(2-\alpha')^2}{27.(1-\alpha')^4.P_T'^2} \Rightarrow P'_T = \sqrt{\frac{16.\alpha'^2.(2-\alpha')^2}{27.(1-\alpha')^4.Kp}} = \sqrt{\frac{16*0{,}667^2*(2-0{,}667)^2}{27*(1-0{,}667)^4*8{,}1.10^{-5}}} = \mathbf{685{,}8atm}$$

3) T change ==> Kp change. Soit Kp' la nouvelle valeur. Son expression reste :

$$K'_p = \frac{16.\alpha'^2.(2-\alpha')^2}{27.(1-\alpha')^4.P_T^2} = \frac{16 * 0{,}667^2 * (2-0{,}667)^2}{27 * (1-0{,}667)^4 * (300)^2} = \mathbf{42{,}3.10^{-5}.atm^{-2}}$$

Loi de Vant'Hoff : $\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H^\circ} Ln \frac{K_P}{K'_P} = \frac{1}{723} + \frac{8{,}314}{54300} Ln \frac{8{,}1}{42{,}3} = 0{,}00113$

==> **T' =884,9K**

Exercice III :

1) Principe de Le Chatelier : toute diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de mole de gaz, ce qui correspond dans cet équilibre au sens (2).

2) V = n – r + p – φ = 4 – 2 + 2 – 2 = **2**

3)

	$CO_2(g)$	+	$2NH_3(g)$	$\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	$CO(NH_2)_2(s)$	+	$H_2O(g)$	n_T
t_0	0,25		0,5		0		0	0,75
$t_{éq}$	0,25 – x		0,5 – 2x		x		x	0,75 – 2x
	0,25(1 - α)		0,5(1 - α)		0,25α		0,25α	0,75 – 0,5α
Xi	$\frac{1-\alpha}{3-2\alpha}$		$\frac{2(1-\alpha)}{3-2\alpha}$		-		$\frac{\alpha}{3-2\alpha}$	

$\alpha = \frac{x}{0;25}$ or $x = n_{H_2O} = \frac{V}{V_M}$ ==> $\boldsymbol{\alpha = \frac{V}{0{,}25V_M} = \frac{0{,}5152}{0{,}25x22{,}4} = 0{,}092}$

4) $\boldsymbol{K_p = \frac{X_{H_2O}}{X_{CO_2}.(X_{NH_3})^2} P_T^{-2} = \frac{\alpha(3-2\alpha)^2}{4(1-\alpha)^3} P_T^{-2} = \frac{0{,}092(3-2x0{,}092)^2}{4x(1-0{,}092)^3} (0{,}704)^{-2} = 0{,}49157atm^{-2}}$