

*Travaux dirigés N°9 : les équilibres chimiques***Exercice n°1 :**

Donner pour chaque réaction l'expression de sa constante d'équilibre :

- a) $2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(g)}$
 b) $\text{MgSO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$
 c) $\text{HNO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$
 d) $2\text{NaHCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$
 e) $3\text{Fe}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{H}_2(g)$
 f) $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{Ag}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}_{(s)}$

Les équilibres suivants évoluent ils, et si oui dans quel sens, si l'on double le volume qui est offert au système ?

(\rightarrow : sens 1 ; \leftarrow : sens 2)

- a) $\text{Br}_{2(l)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{BrCl}_{(g)}$ b) $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(g)}$
 c) $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_2(g)$ d) $2\text{COF}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{CF}_4(g)$
 e) $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ f) $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{I}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)} + \text{S}_{(s)}$

Exercice n°2:

Un abaissement de la température provoquerait il un déplacement des équilibres suivants ? si oui, dans quel sens ? (\rightarrow : sens 1 ; \leftarrow : sens 2)

- a) $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{CO}_2$ $\Delta_r H^\circ = + 269,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 b) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r H^\circ = -230 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 c) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r H^\circ \cong 0$

Exercice n°3:

Soit la réaction suivante : $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4 \text{C}(s) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(s) + 4 \text{CO}(g)$

La variation d'enthalpie de la réaction vaut $+ 674,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Préciser le sens d'évolution du système dans les cas suivants :

- a) Une diminution de la concentration d'un des réactifs;
 b) Augmentation de la température du système ;
 c) Diminution de la pression partielle du monoxyde de carbone;
 d) Diminution du volume de l'enceinte réactionnelle ;
 e) Augmentation de la pression totale exercée sur chacun des mélanges réactionnels ;
 f) Addition d'un gaz inerte à volume constant;
 g) Addition d'un gaz inerte à pression constante.

Exercice 4 :

On considère la réaction suivante : $\text{BaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{BaO}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$

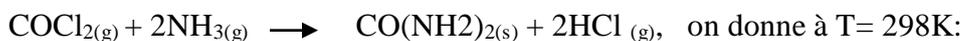
dans laquelle $K_p = 9,2$ à 700 K , ($\Delta H = -10,3 \text{ Kcal}$).

- a. Donner l'expression de K_p .
 b. Calculer K_p à 530 K .

- Donner la condition d'équilibre.
- Calculer l'enthalpie libre standard ΔG° de l'équilibre à 530 K.
- Calculer l'entropie standard ΔS° , en admettant que ΔH° de la réaction est constante entre 530 K et 700 K

Exercice n°5 :

Soit la réaction suivante avec $\Delta H^\circ_{298} = -202,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$:



	$\text{COCl}_{2(g)}$	$2\text{NH}_{3(g)}$	$2\text{HCl}_{(g)}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	- 223,0	- 46,2	- 92,3	
$S^\circ (\text{J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1})$	298,2	195,5	186,7	104,6

- Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(s)}$ à $T = 298 \text{ K}$?
- Quelle est la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à $T = 298\text{K}$?
- Dans quel sens la réaction se fera-t-elle à $T = 298\text{K}$, sous 1 bar ?
- Pour quelle valeur de température l'équilibre sera-t-il inversé ?
- A 37°C , dans quel sens l'équilibre est-il déplacé ?
- Quelle est l'expression de la constante K_p de cette réaction en fonction des pressions partielles ?

Exercice n°6 :

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 se dissocie selon le bilan :



et la constant d'équilibre de cette réaction vaut 1,8 à 250°C .

- On porte 1,5 mol de PCl_5 à 250°C , sous une pression constante de 1 atm. Quelles sont les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ?
- On chauffe à 250°C 0,7 mol de PCl_5 dans une enceinte de 5 litres initialement vide. Quelle est la valeur de son coefficient de dissociation ?
- On porte à 250°C un mélange de 1,5mol PCl_5 et 1 mol de Cl_2 , sous la pression constante de 1 atm. Quelles sont les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ? quel volume occupent-ils ?

Exercice n°7 :

A 300 K, la constante d'équilibre de la réaction : $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ est $K_p = 1,66$. L'état d'équilibre peut être caractérisé par la valeur du coefficient de dissociation α :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ dissociées}}{\text{nombre initial de molécules } \text{N}_2\text{O}_4}$$

- Quelles sont les valeurs de α à 300K :
Sous une pression totale de 1 atm ;
Sous une pression totale de 0,2 atm.
- Sous quelle pression le coefficient de dissociation serait il égal à 0,99 ?

Corrigé type des exercices des équilibres chimiques

Exercice 1 :

Activité d'un constituant : à chaque espèce chimique est associée une grandeur sans dimension prenant comme valeur 1 lorsque l'espèce chimique se trouve à l'état standard. Cette grandeur est l'activité, notée a , de l'espèce chimique concernée. Le tableau suivant donne l'expression de l'activité d'une espèce dans divers cas :

	Nature et état physique d'un constituant	Expression de l'activité correspondante
Phase solide	Solide pur	$a=1$
Phase gaz	Gaz parfait pur	$a = \frac{P}{P^\circ}$
Phase liquide	Liquide pur	$a=1$
	Solution diluée dont le constituant i est l'un des solutés	$a = \frac{C_i}{C^\circ}$ Ou C_i concentration de i dans la solution

$P^\circ = 1$ bar pression de référence

$C^\circ = 1$ mol/l concentration de référence

Pour une réaction de la forme :



Le monôme des activités, dont la valeur à l'équilibre est celle de la constante d'équilibre pour expression :

$$M = \frac{a_M^{v_M} a_N^{v_N}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

Où a est l'activité de chacun des constituants du système, cad :

Pour un gaz : sa pression partielle (en atmosphère) ;

Pour une espèce en solution : sa concentration molaire (mol/l) ;

Les solides et les liquides purs ont par définition une activité égale à 1, de sorte que n'apparaissent pas dans le monôme des activités.

Un corps pur est, en chimie, une matière ne comportant qu'une seule espèce chimique, à la différence d'un mélange (homogène ou hétérogène) qui en comporte plusieurs.

Un corps pur simple est un corps pur constitué d'un seul type d'atomes. Il peut être :

- élémentaire, c'est-à-dire que ses atomes ne forment pas des molécules ; exemple : le fer (Fe) ;
- moléculaire, c'est-à-dire que ses atomes sont liés par des liaisons covalentes et forment donc des molécules ; exemple : le dihydrogène H_2 .

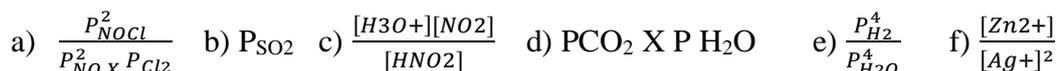
Un corps pur composé est un corps pur constitué à partir d'atomes de natures différentes. Il peut être sous la forme d'une molécule, d'un complexe, d'un sel ionique, etc.

Exemples :

- eau : H_2O
- chlorure de sodium : NaCl

1. Faire attention à l'état physique des constituants

Faire attention au cas de l'eau : solvant ou produit/ réactif de la réaction



2. La loi de Le Chatelier permet de prévoir les effets d'une variation imposée à la valeur de l'une des variables intensives, dont dépend l'état du système. Le volume n'en est pas une, mais la pression en est une. Ce n'est donc pas la modification imposée au volume qui, par elle-même, pourrait provoquer un déplacement de l'équilibre, mais la variation de la pression totale qui en résulte pourrait être la cause d'un déplacement.

Le volume ayant été doublé, la pression totale a été divisée par 2 (à température constante). Les évolutions à atteindre sont celles qui feraient réaugmenter la pression en augmentant le nombre de molécules de gaz.

- a) Sens 1, b) sens 2, c) sens 1, d) pas d'évolution, e) sens 2, f) sens 1

Exercice 2 :

La température est une variable intensive. Sa modification peut donc entraîner un déplacement de l'équilibre.

Si on baisse la température, la réaction évolue dans le sens où elle la ferait augmenter (dans un système isolé), c'est-à-dire dans le sens où elle est exothermique :

- a) Sens 2, b) Sens 1, c) pas d'évolution

Exercice 3 :

- a) Aucun effet n'est à signaler car aucun des réactifs n'apparaît dans l'expression de la constante d'équilibre.
- b) Quand il y a augmentation de la température, l'équilibre est déplacé dans le sens de la consommation de chaleur, donc dans le sens endothermique. Ici on a $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est donc endothermique dans le sens 1. Par conséquent, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens 1.
- c) L'équilibre en question se déroule avec variation du nombre de moles de gaz. $\Delta n = n_f - n_i = 4 \text{ mol} - 0 \text{ mol} = 4 \text{ mol}$. La diminution de la pression partielle du CO (g) va donc déterminer le déplacement de l'équilibre vers le sens de la réaction où il y a le nombre de mol de gaz le plus élevé ; ici dans le sens 1.
- d) L'équilibre en question se déroule avec variation du nombre de moles de gaz. La diminution du volume de l'enceinte réactionnelle va provoquer une augmentation de la pression totale qui est égale, dans ce cas particulier, à la pression du CO (g). Donc l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution de nombre de moles de gaz ; ici le sens 2.

- e) La pression totale est égale, dans ce cas particulier, à la pression du CO (g). l'effet de l'augmentation de la pression totale sera par conséquent, identique à celui d'une augmentation de la pression partielle du CO (g), dans ce cas l'équilibre se déplace dans le sens 2.
- f) Si on ajoute un gaz inerte (gaz de la dernière colonne du tableau périodique, sa couche externe est remplie, respecte la règle de l'octet, donc c pour cela il est inerte il réagit pas avec les autres constituant), (puisque on a introduit un autre gaz, la pression totale n'est pas la variable à considérer et il faut examiner la situation du point de vue des pressions partielles, varient ou non) à volume constant, on augmente la pression totale, mais les pressions partielles restent constantes. L'ajout d'un gaz inerte à volume constant n'a donc aucun effet sur l'équilibre.

Démonstration mathématique :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Dans cette équation n_i , R, T et V sont constantes. Dès lors P_i est lui aussi constant.

Par contre, si on ajoute un gaz inerte et que le volume augmente, il ya dilution et donc une diminution des pressions partielles. Donc, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation des pressions partielles, soit, ici, dans le sens 1.

- g) Si on ajoute un gaz inerte à pression constante, (puisque on a introduit un autre gaz, la pression totale n'est pas la variable à considérer et il faut examiner la situation du point de vue des pressions partielles, varient ou non). Pour garder la pression constante, il faut augmenter le volume, donc il ya une dilution et par conséquent une diminution des pressions partielles, l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz, sens 1.

Démonstration mathématique :

$$P = \frac{n RT}{V}$$

Dans notre cas concret, l'ajout d'un gaz inerte génère l'augmentation du nombre total des moles de gaz, n , et par la même, l'augmentation du volume total V , les autres grandeurs sont constantes

La pression partielle d'un gaz s'écrit : $P_i = X_i \cdot P_t = \frac{n_i}{n} P_t$

Si dans cette équation, on remplace P_t par l'équation précédente, on obtient :

$$P_i = \frac{n_i n RT}{n V} = \frac{n_i RT}{V}$$

A partir de cette équation on remarque que P_i diminue du fait de l'augmentation du volume total

Exercice 4 :

- a. D'après l'équation de la réaction :



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- b. D'après l'intégration de l'équation de Vant'Hoff

$$\text{Log } K(T_2) - \text{Log } K(T_1) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Avec $T_1 = 700\text{K}$, $T_2 = 530\text{K}$

$K_p(T_1) = 9,2$; $\Delta H = -10300\text{cal}$

$K_p(530) = 97,34$

c. La condition d'équilibre est : $\Delta G = 0$

d. $\Delta G^\circ = -RT \text{Log } K_p(T)$

A 530K , on a :

$$\Delta G^\circ_{530} = -2 \cdot 530 \cdot \text{Log } 97,34 = -4852,7 \text{ cal}$$

e. On a :

$$\Delta G^\circ_{530} = \Delta H^\circ_{530} - T \Delta S^\circ_{530}$$

$$\Delta S^\circ_{530} = 10,28 \text{ cal/K}$$

Exercice 5:

1. On fournit dans l'énoncé les enthalpies standard de formation. On applique donc la loi de Hess pour le calcul de la variation d'enthalpie standard de la réaction

Loi de Hess : à partir des réactions de formations et des enthalpies correspondantes, il est possible de déterminer l'enthalpie d'une réaction quelconque en appliquant la loi de Hess.

Selon cette loi, l'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formations des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (pondérées par les coefficients stœchiométriques de réaction). On a donc la relation suivante :

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HClg}) + \Delta_f H^\circ(\text{urée}) - \Delta_f H^\circ(\text{COCl}_2 \text{ g}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3 \text{ g}) \text{ soit}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{urée}) = \Delta_r H^\circ - 2\Delta_f H^\circ(\text{HClg}) + \Delta_f H^\circ(\text{COCl}_2 \text{ g}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3 \text{ g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{urée}) = -202,4 - 2(-92,3) - 223,0 + 2(-46,2)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{urée}) = -332,2 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

2. La variation de l'enthalpie libre standard est calculée à partir de la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{HClg}) + S^\circ(\text{urée}) - S^\circ(\text{COCl}_2 \text{ g}) - 2 S^\circ(\text{NH}_3 \text{ g})$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 186,7 + 104,6 - 298,2 - 2 \times 195,5$$

$$\Delta_r S^\circ = -2112,2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donc $\Delta_r G^\circ = -202,4 - 298(-0,2112) = -139,46 \text{ KJ. mol}^{-1}$

3. Le signe de $\Delta_r G^\circ$ donne le sens d'évolution de la réaction, avec $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \log K$ à 298 K sous 1 bar, le système est dans les conditions standards $K=1$ donc $\log K=0$, donc $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$ soit $\Delta_r G = -139,46 \text{ KJ. mol}^{-1}$

$\Delta_r G < 0$ donc $K_p > 1$ donc la réaction a lieu dans le sens 1.

4. L'équilibre s'inverse (se déplace dans le sens inverse) quand $\Delta_r G = 0$ c'est-à-dire à l'équilibre.

Dans les conditions standards $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = 0$ et comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\text{On a donc } T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-202,4}{-0,2112} = 958,33 \text{ K}$$

5. La réaction étant exothermique dans le sens 1 $\Delta_r H^\circ < 0$; une augmentation de la température de 298 K à 310 K (37°C), déplace l'équilibre dans la réaction dans le sens endothermique donc le sens inverse sens 2.
6. L'expression de K_p en fonction des pressions partielles est la suivante :

$$K_p = \frac{a_{urée} \times a_{HCl}^2}{a_{COCl_2} \times a_{NH_3}^2} = \frac{1 \times \left(\frac{P_{HCl}}{P^\circ}\right)^2}{\frac{P_{COCl_2}}{P^\circ} \times \left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)^2}$$

$P^\circ = 1 \text{ bar}$ on a

$$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{COCl_2} \times P_{NH_3}^2}$$

Exercice 6 :

Les trois questions reposent sur l'application de la loi d'action de masse à cet équilibre :

$$K = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = 1,8 \text{ à } 250^\circ C$$

La température est la même dans les trois situations évoquées et la valeur de K sera donc la même.

- a) Puisque PCl_3 et Cl_2 sont produits par la réaction en quantités égales,

$$P_{PCl_3} = P_{Cl_2}$$

D'autre part :

$$P_{PCl_5} + P_{PCl_3} + P_{Cl_2} = 1$$

$$\frac{P_{Cl_2}^2}{1 - 2P_{Cl_2}} = 1,8 \text{ à } 250^\circ C$$

$$P_{Cl_2}^2 + 3,6 P_{Cl_2} - 1,8 = 0$$

La résolution de cette équation donne $P_{Cl_2} = 0,44 \text{ atm}$, d'où : $P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 0,44 \text{ atm}$ et

$$P_{PCl_5} = 1 - 2P_{Cl_2} = 0,12 \text{ atm}$$

b) Le coefficient de dissociation α est la valeur du rapport :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules } PCl_5 \text{ dissociées}}{\text{nombre initial de molécules } PCl_5}$$

Dans cette deuxième expérience, le volume du réacteur étant fixe, la pression totale doit augmenter et sa valeur devra être exprimée en fonction de α . $0 < \alpha < 1$

	$PCl_{5(g)}$	\rightleftharpoons	$PCl_{3(g)}$	$+$	$Cl_{2(g)}$	n_T
Etat initial	0,7		0		0	0,7
Equilibre	$0,7(1-\alpha)$		$0,7\alpha$		$0,7\alpha$	$0,7(1+\alpha)$

L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{\left(\frac{0,7\alpha}{0,7(1+\alpha)}\right)^2 x P_T^2}{\frac{0,7(1-\alpha)}{0,7(1+\alpha)} x P_T} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} P_T$$

Comme $P_T = nT \frac{RT}{V} = 0,7(1+\alpha) \frac{0,082 \times 523}{5} = 6(1+\alpha)$ $T_K = T_c + 273,15$

$$K = \frac{6\alpha^2}{1-\alpha} = 1,8 \text{ d'où } 6\alpha^2 + 1,8\alpha - 1,8 = 0$$

On trouve ainsi : $\alpha = 0,42$ et $P_T = 8,5 \text{ atm}$

c) La troisième expérience se réalise sous la pression constante de 1 atm, mais une certaine quantité de Cl_2 est présente dès le début, avec PCl_5 , avant que la réaction n'ait eu lieu

	$PCl_{5(g)}$	\rightleftharpoons	$PCl_{3(g)}$	$+$	$Cl_{2(g)}$	n_T
Etat initial	1,5		0		1	2,5
equilibre	$1,5-x$		x		$1+x$	$2,5+x$

$$K = \frac{\left(\frac{x}{2,5+x}\right) x P_T \left(\frac{1+x}{2,5+x}\right) x P_T}{\left(\frac{1,5-x}{2,5+x}\right) x P_T} = \frac{x(1+x)}{(2,5+x)(1,5-x)} x P_T$$

$$0 < x < 1,5$$

on en tire : $2,8x^2 + 2,8x - 6,75 = 0$ et $x = 1,13$

en conséquence :

$$n_{PCl_5} = 0,37 \text{ mol} \quad n_{PCl_3} = 1,13 \text{ mol} \quad n_{Cl_2} = 2,13 \text{ mol} \quad n_T = 3,63 \text{ mol}$$

Les fractions molaires n_i/n_T des trois gaz sont :

$$x_{\text{PCl}_5} = 0,10 \quad x_{\text{PCl}_3} = 0,31 \quad x_{\text{Cl}_2} = 0,59$$

et les pressions partielles leurs sont numériquement égales, puisque la pressions totale est de 1 atm

$$P_{\text{PCl}_5} = 0,10 \text{ atm} \quad P_{\text{PCl}_3} = 0,31 \text{ atm} \quad P_{\text{Cl}_2} = 0,59 \text{ atm}$$

Le volume occupé par le mélange est

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3,63 \times 0,082 \times 523}{1} = 155,7 \text{ litres}$$

La présence initiale de Cl_2 à pression constante, selon la loi de LECHATelier va augmenter le volume par conséquent y aura une diminution des pressions partielles par rapport à la première expérience, donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 (c'est le sens qui diminue la pression partielle du Chlore) et la dissociation de PCl_5 sera moins complète.

Par comparaison des pressions partielles de la première et la troisième expérience, on montre bien qu'ils ont diminué :

$$P_{\text{PCl}_5}: 0,12 \text{ atm} > 0,10 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3}: 0,44 \text{ atm} > 0,31 \text{ atm}$$

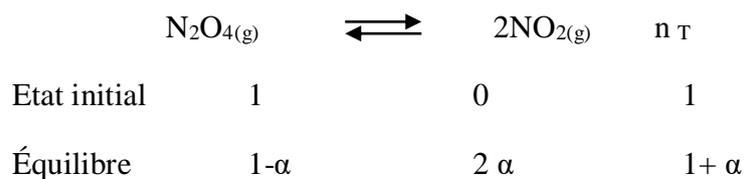
$$P_{\text{Cl}_2} 0,44 \text{ atm} < 0,59 \text{ atm} \text{ parcequ'on a rajouté du chlore au système.}$$

Exercice 7 :

Cet exercice a pour objet d'illustrer quantitativement l'influence de la pression sur la position d'un équilibre, la température restant constante.

La réaction dans le sens 1 (dissociation) fait augmenter le nombre de moles de gaz, et la loi de le chatelier permet de prévoir qu'une diminution de la pression totale la favorise. On peut donc s'attendre à un coefficient de dissociation plus grand à 0,2 atm qu'à 1 atm ; le calcul doit permettre de le vérifier.

On ne sait rien de la quantité de la matière impliquée dans la réaction, mais on ne cherche que la valeur du rapport entre molécules dissociées et molécules présentes au début. Le plus simple est de raisonner sur une quantité initiale de 1 mole :



il faut établir une relation entre α , K et P, qui permettra de calculer α , puisque K et P sont connus. La base de départ ne peut être que la loi d'action de masse :

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

En y remplaçant les pressions partielles par leurs expressions en fonction de α :

$$P_{NO_2} = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)P \quad P_{N_2O_4} = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P$$

On peut ainsi établir la relation $4\alpha^2P = K(1-\alpha^2)$, d'où l'on tire :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K+4P}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

et on trouve :

$$\text{pour } P=1 \text{ atm} \dots \dots \dots \alpha=0,20 \quad P=0,2 \dots \dots \dots \alpha=0,41$$

il se vérifie donc que l'équilibre se déplace dans le sens 1 lorsque la pression est diminuée

b) La même relation permet de calculer la pression P pour laquelle $\alpha=0,99$;

$$P = \frac{K - K\alpha^2}{4\alpha^2}$$

On trouve $P=8,5 \cdot 10^{-4}$ atm

c) la réaction ne serait strictement totale que sous une pression nulle avec $\alpha=1$ on trouve $P=0$ ce qui physiquement n'a pas de sens mais elle est pratiquement totale sous une pression de l'ordre de 10^{-4} atm