

## CHIMIE TD 2. L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

### 1. Constante d'équilibre

Soit l'équilibre de dissociation de  $N_2O_4$  :  $N_2O_{4(g)} = 2 NO_{2(g)}$ , réalisé à  $25^\circ C$ , sous une pression de  $1 \text{ bar}$ , à partir de  $N_2O_4$  pur. A l'équilibre, la densité par rapport à l'air du mélange est  $d = 2,47$  ( $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Préliminaire :

Densité d'un gaz par rapport à l'air :

$$d = \frac{\text{masse du volume } V \text{ du gaz à } T, P}{\text{masse du volume } V \text{ d'air à } T, P} \quad \text{même } V, \text{ même } P, \text{ et même } T$$

$$d = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{gaz}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{air}}} = \frac{\left(\frac{nM}{V}\right)_{\text{gaz}}}{\left(\frac{nM}{V}\right)_{\text{air}}} = \frac{\left(\frac{PM}{RT}\right)_{\text{gaz}}}{\left(\frac{PM}{RT}\right)_{\text{air}}}$$

Si  $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ,  $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1} \rightarrow d = \frac{M}{29}$  pour un gaz seul

Pour un mélange de gaz,

$$d = \frac{\bar{M}}{29} \quad \text{avec} \quad \bar{M} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

- a. Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $N_2O_4$ .

Partons d'une mole de  $N_2O_4$  :

	$N_2O_{4(g)}$	$=$	$2 NO_{2(g)}$	total
$t = 0$	1		0	1
$t = \infty$	$1 - \alpha$		$2\alpha$	$1 + \alpha$

Pour le mélange à l'équilibre :

$$\bar{M} = \frac{(1 - \alpha)M_{N_2O_4} + 2\alpha M_{NO_2}}{1 + \alpha} = \frac{M_{N_2O_4}}{1 + \alpha} \rightarrow 1 + \alpha = \frac{M_{N_2O_4}}{\bar{M}} = \frac{M_{N_2O_4}}{dM_{\text{air}}}$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{M_{N_2O_4}}{dM_{\text{air}}} - 1 = 0,284$$

- b. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de  $\alpha$ , de la pression totale  $P$  et de la pression de référence  $P^0$  ; la calculer à  $25^\circ C$ .

$$K^0 = \frac{4\alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \left(\frac{P}{P^0}\right)^2 = \frac{4\alpha^2}{1 + \alpha} \frac{P}{P^0} = 0,352 \quad (P = P^0 = 1 \text{ bar})$$

## 2. Taux d'avancement

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :  $P\text{Cl}_5 = P\text{Cl}_3 + \text{Cl}_2$ .

- a. Déterminer la constante  $K^0$  de cet équilibre à 500 K, puis à 800 K.

$$\begin{aligned}
 &P\text{Cl}_5 = P\text{Cl}_3 + \text{Cl}_2 \\
 &\begin{cases} A^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = RT \ln K^0(T) \\ \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) \end{cases} \rightarrow \ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^0(T)}{R} \\
 &\Delta_r H^0(T) = \Delta_f H^0(P\text{Cl}_3) + \Delta_f H^0(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^0(P\text{Cl}_5) = 87900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &\Delta_r S^0(T) = S^0(P\text{Cl}_3) + S^0(\text{Cl}_2) - S^0(P\text{Cl}_5) = 170,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &\rightarrow \ln K^0(T) = -\frac{10573}{T} + 20,47 \\
 &T = 500 \text{ K} \quad K^0 = 0,51 \\
 &T = 800 \text{ K} \quad K^0 = 1,41 \cdot 10^3
 \end{aligned}$$

- b. Calculer le taux d'avancement de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité  $n_0$  de  $P\text{Cl}_5$  à 500 K, la pression restant constante et égale à 1 bar.

	$P\text{Cl}_5$	$=$	$P\text{Cl}_3$	$+$	$\text{Cl}_2$	$\text{total}$
$t = 0$	$n_0$		$0$		$0$	$n_0$
$t = \infty$	$n_0(1 - \tau)$		$n_0\tau$		$n_0\tau$	$n_0(1 + \tau)$

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{P\text{Cl}_3}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{P\text{Cl}_5}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{n_0\tau}{n_0(1+\tau)}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{n_0\tau}{n_0(1+\tau)}\frac{P}{P^0}\right)}{\frac{n_0(1-\tau)}{n_0(1+\tau)}\frac{P}{P^0}} = \frac{\tau^2}{(1-\tau^2)}\frac{P}{P^0}$$

$$\rightarrow \tau^2 = (1 - \tau^2) \frac{P^0}{P} K^0 \quad \Leftrightarrow \quad \tau^2 \left(1 + \frac{P^0}{P} K^0\right) = \frac{P^0}{P} K^0 \quad \Leftrightarrow \quad \tau = \sqrt{\frac{\frac{P^0}{P} K^0}{1 + \frac{P^0}{P} K^0}} = 0,581$$

- c. Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre, si la pression est portée à 10 bar à 500 K ?

$$\tau = \sqrt{\frac{\frac{P^0}{P} K^0}{1 + \frac{P^0}{P} K^0}} = 0,220$$

Il est clair qu'une pression élevée défavorise la dissociation de  $P\text{Cl}_5$ .

Grandeurs standards, supposées indépendantes de la température :

Espèces	$P\text{Cl}_5$	$P\text{Cl}_3$	$\text{Cl}_2$
$\Delta_r H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-374,9	-287,0	0
$S^0$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	364,5	311,7	223,0

### 3. Enthalpie standard de réaction

L'équilibre d'équation bilan  $2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3$  est étudié en phase gazeuse dans deux réacteurs, sous la pression constante de 1 bar.

Les équilibres sont réalisés à partir des réactifs  $SO_2$  et  $O_2$ , pris dans les proportions stœchiométriques.

On note  $\rho$  le taux de conversion de  $SO_2$ , c'est-à-dire le rapport de la quantité de  $SO_3$  à l'équilibre à la quantité de  $SO_2$  au départ :  $\rho = 0,80$  dans le premier réacteur à  $550^\circ C$ , et  $\rho = 0,97$  dans le second réacteur à  $420^\circ C$ .

a. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?



Nous avons vu que

$$\frac{d}{dT} (\ln K^0) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

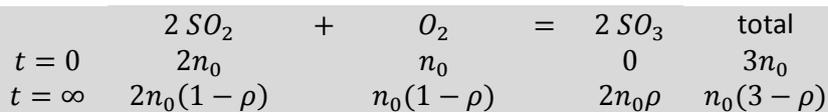
D'après la définition de  $\rho$ ,  $K^0$  est une fonction croissante de  $\rho$ .

Donc  $K^0$  est une fonction décroissante de  $T$  ici, il en résulte que

$$\frac{d}{dT} (\ln K^0) < 0 \rightarrow \Delta_r H^0 < 0$$

La réaction est exothermique.

b. Calculer les constantes d'équilibre à  $550^\circ C$  et à  $420^\circ C$ . En déduire l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  de la réaction, supposées constantes sur l'intervalle de température envisagé.



$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{2n_0\rho}{n_0(3-\rho)} \frac{P}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{2n_0(1-\rho)}{n_0(3-\rho)} \frac{P}{P^0}\right)^2 \frac{n_0(1-\rho)}{n_0(3-\rho)} \frac{P}{P^0}} = \frac{\rho^2(3-\rho) P^0}{(1-\rho)^3 P}$$

A  $550^\circ C$   $\rho = 0,80$   $K^0 = 176$  et à  $420^\circ C$   $\rho = 0,97$   $K^0 = 7,07 \cdot 10^4$

Comme  $\Delta_r H^0$  est indépendant de  $T$  :

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + cste \rightarrow \ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\rightarrow \Delta_r H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = -218,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K^0(T) \rightarrow \Delta_r S^0 = R \ln K^0(T) + \frac{\Delta_r H^0}{T} = -222,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 4. Température d'inversion

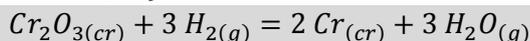
Une des préparations industrielles du chrome consiste à réduire de l'oxyde de chrome (III) par le dihydrogène :  $Cr_2O_{3(cr)} + 3 H_{2(g)} = 2 Cr_{(cr)} + 3 H_2O_{(g)}$ .

A l'équilibre, sous une pression de dihydrogène constante et égale à 1 bar, les mesures de pression de vapeur d'eau donnent les résultats suivants :

$\theta$ ( $^\circ C$ )	932	966	1002	1138	1427
$P_{(H_2O)}$ (Pa)	36,6	62,0	88,0	295	2560

Les enthalpies standards de réaction et de formation sont considérées comme constantes dans l'intervalle de température exploré.

- a. Déterminer (graphiquement ou par une régression linéaire) l'enthalpie standard de la réaction. En déduire l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de chrome (III) connaissant celle de l'eau :  $\Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



Les activités des corps purs solides sont égales à 1 :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^3}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3} \quad \text{avec} \quad P_{H_2} = P^0 = 1 \text{ bar}, \quad K^0 = \left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^3$$

Si  $\Delta_r H^0$  est indépendant de  $T$ ,

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{cste} = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

Il suffit de vérifier que  $\ln K^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est représenté par une droite dont la pente est  $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$  et l'ordonnée à l'origine est  $\frac{\Delta_r S^0}{R}$ .

$\frac{1}{T} \text{ (K)}$	$0,830 \cdot 10^{-3}$	$0,807 \cdot 10^{-3}$	$0,784 \cdot 10^{-3}$	$0,709 \cdot 10^{-3}$	$0,588 \cdot 10^{-3}$
$\ln K^0$	-23,74	-22,15	-21,11	-17,48	-11,00

On trouve une droite de pente  $-52600$  et d'ordonnée à l'origine  $19,9$ .

$$\rightarrow \Delta_r H^0 = 438 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0 = 166 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a bien sûr :

$$\Delta_r H^0 = 3\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_f H^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad \text{car} \quad \text{H}_2 \text{ et Cr sont des corps purs simples}$$

$$\rightarrow \Delta_f H^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 3\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_r H^0 = 1163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b. Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$ , initialement vide, on introduit  $0,1 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le récipient est porté à  $932 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculer les pressions partielles de  $\text{H}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  à l'équilibre et déterminer la quantité de chrome formé.

Pour la réaction étudiée,  $\Delta_r \nu_{(\text{g})} = 0$ , le nombre de moles de gaz reste constant égal à  $0,1 \text{ mol}$  quelle que soit la composition du système. D'où la pression totale :

$$P = P_{H_2O} + P_{H_2} = 0,1 \frac{RT}{V} = 103 \, 925 \text{ Pa}$$

$K^0$  ne dépend que de  $T$ , donc à  $932 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \sqrt[3]{K^0} = 3,66 \cdot 10^{-4} \quad \rightarrow \quad P_{H_2} = 103 \, 887 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad P_{H_2O} = 38 \text{ Pa}$$

- c. Quelle doit être la température minimale du système pour observer la réduction totale de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en chrome métallique, en présence de  $0,1 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$  ?

La réduction totale de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  correspond aux quantités de matières :

$$\begin{cases} n_{H_2O} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{H_2} = 0,1 - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 98,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_{H_2O} = 0,015 \\ x_{H_2} = 0,985 \end{cases}$$

$$\text{et} \quad K^0 = \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)^3 = 3,532 \cdot 10^{-6}$$

A l'aide de l'équation établie à la question 1,

$$\ln K^0(T) = -\frac{52600}{T} + 19,9 \quad \rightarrow \quad T = 1620 \text{ K} = 1347^\circ\text{C}$$