

Extrait de «Exercices de chimie générale» de Friedli Thermodynamique et équilibre

8.1.2 L'énergie libérée par la réaction



est égale à 87,3 kJ lorsqu'une mole de diazote réagit avec trois moles de dihydrogène à volume constant et 25°C. Quelle serait la production de chaleur si la même réaction se produisait à la pression constante d'une atmosphère?

Méthodologie

L'énergie libérée par une réaction chimique ou une transformation physique correspond à la variation d'énergie interne, ΔU , du système considéré. Si cette énergie est libérée à volume constant, elle est liée à la variation d'enthalpie, ΔH par la relation:

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - \Delta n RT$$

Les deux autres réponses découlent de la première, d'une part par l'intégration de flux d'entropie sur une période de 24 heures, d'autre part en observant le signe de la variation d'entropie.

Solution

- a) La définition de la variation d'entropie est donnée par la relation:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

où q est la quantité totale de chaleur échangée, ici par seconde, soit:

$$q = 2 \cdot 10^3 \text{ W} = 2 \cdot 10^3 \text{ J s}^{-1}$$

et le flux d'entropie est alors:

$$\Delta S = \frac{2 \cdot 10^3 \text{ J s}^{-1}}{301 \text{ K}} = 6,65 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- b) 1 jour = $24 \cdot 3600 = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$

$$\Delta S = 6,65 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 8,64 \cdot 10^4 \text{ s} = 5,75 \cdot 10^5 \text{ J K}^{-1}$$

- c) Puisque la quantité de chaleur produite par le radiateur reste constante, la variation d'entropie augmente si la température de la pièce est plus basse. En effet, si l'on se réfère à la définition de la variation d'entropie ci-dessus, si T diminue, ΔS augmente.

8.1.4 Calculer les variations d'entropie associées aux réactions suivantes et donner une interprétation des valeurs obtenues

- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $6 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$
- $\text{Fe}(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$

Méthodologie

Pour calculer les variations d'entropie de réaction, nous utiliserons la loi de Hess et les tables des valeurs thermodynamiques. Ne pas oublier que, contrairement aux autres fonctions d'état, l'entropie d'un élément n'est nulle qu'à 0 K.

La discussion des résultats doit faire apparaître la notion d'ordre et de désordre liée notamment à la variation du nombre de particules en phase gazeuse (la plus désordonnée) entre l'état initial et l'état final.

où P est la pression et ΔV la variation de volume du système. Dans notre cas, le volume de la réaction n'est pas constant puisque quatre molécules s'unissent pour en former plus que deux.

Solution

La variation d'enthalpie du système à 25°C et pression constante d'une atmosphère est:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = \Delta U + \Delta n RT = -87,3 \text{ kJ} + (-2 \text{ mol} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = -92,2 \text{ kJ}$$

Lors de la réaction, la variation du nombre de moles de gaz est de

$$\Delta n = 2 - 4 = -2 \text{ mol}$$

On peut aussi déterminer le facteur $P \Delta V$ par l'utilisation du volume molaire. On sait que dans des conditions de température et de pression normales (à 273,15 K et 1 atm) le volume molaire d'un gaz est de 22,4 L. A 25°C et 1 atm, une mole de gaz occupe:

$$V_2 = V_1 \frac{P_1 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_1} = 22,4 \text{ L} \cdot \frac{298,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 24,45 \text{ L}$$

$$\Delta V = -2 \text{ mol} \cdot 24,5 \text{ L mol}^{-1} = -48,90 \text{ L}$$

Alors

$$P \Delta V = 1,0 \text{ atm} \cdot (-48,90 \text{ L}) = -48,90 \text{ L atm}$$

$$\text{Sachant que } 1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3} = 101 \text{ J L}^{-1}$$

$$P \Delta V = -48,90 \text{ L atm} \cdot 101 \text{ J L}^{-1} \text{ atm}^{-1} = -4,9 \text{ kJ}$$

La variation d'enthalpie du système est:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = -87,3 \text{ kJ} - 4,9 \text{ kJ} = -92,2 \text{ kJ}$$

8.1.3 Un radiateur électrique est réglé sur 2 kW.

- Combien d'entropie génère-t-il par seconde dans une pièce dans laquelle la température est maintenue à 28°C?
- Combien d'entropie produit-il en une journée?
- Y aurait-il plus ou moins de variation d'entropie si la température de la pièce était maintenue à 25°C?

Méthodologie

Par définition, la variation d'entropie est le rapport de la quantité de chaleur à la température. C'est à l'aide de cette définition que nous pourrions répondre à la première question (attention aux unités).

Solution

- $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{CO}_2} - S^\circ_{\text{O}_2} - S^\circ_{\text{C}} = 213,7 - 205,1 - 5,7 = 2,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6} - 6 S^\circ_{\text{C}} - 3 S^\circ_{\text{H}_2} = 173,3 - 6 \cdot 5,7 - 3 \cdot 130,7 = -253,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{FeO}} - S^\circ_{\text{Fe}} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2} = 57,5 - 27,3 - \frac{1}{2} \cdot 205,1 = -72,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ_{\text{HCl}} - S^\circ_{\text{H}_2} - S^\circ_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot 186,9 - 130,7 - 223,1 = 20,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ΔS dépend beaucoup de la variation du nombre de moles de gaz. Or pour les cas (a) et (d), ce nombre ne varie pas et ΔS est relativement faible. Par contre, dans les cas (b) et (c), le nombre de moles en phase gazeuse diminue lors de la réaction (spécialement lors de la synthèse du benzène (b)); ΔS est alors négatif.

8.1.5 Le cerveau humain, en période de travail intense, fonctionne avec une puissance de 25 W environ. Quelle masse de glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, principal aliment du cerveau, faudra-t-il pour maintenir cette activité pendant 45 minutes?

Méthodologie

Ce problème requiert la connaissance de deux valeurs: la quantité d'énergie nécessaire au fonctionnement du cerveau pour une durée donnée, d'une part, et la quantité d'énergie mise à disposition par la combustion du glucose, d'autre part.

Le travail fourni par le cerveau pendant 45 minutes correspond au produit de la puissance par la durée. Il correspond à la variation de l'énergie de l'organe considéré.

La seconde valeur coïncide avec la quantité maximale d'énergie que la combustion de glucose dégage, c'est-à-dire à la variation d'enthalpie de cette réaction.

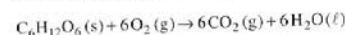
Enfin, pour répondre à la question posée, il nous faudra déterminer la quantité de matière correspondant à la variation d'enthalpie requise par le cerveau, puis convertir cette quantité en masse en utilisant la masse molaire du glucose.

Solution

Le travail fourni par le cerveau, et donc la quantité d'énergie requise, est:

$$w = P \cdot t = 25 \text{ J s}^{-1} \cdot 45 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 67,5 \text{ kJ}$$

La réaction de combustion du glucose s'écrit:



et

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6 \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 6 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \\ &= 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1268) = -2807,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \end{aligned}$$

Le nombre de mol de glucose nécessaire pour obtenir l'énergie requise par le cerveau est alors :

$$n(\text{glucose}) = \frac{67,5 \text{ kJ}}{2807,8 \text{ kJ mol}^{-1}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

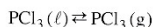
Comme la masse molaire du glucose est de $(6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16) = 180 \text{ g mol}^{-1}$, la masse de glucose requise est de :

$$m(\text{glucose}) = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 180 \text{ g mol}^{-1} = 4,3 \text{ g}$$

8.1.6 Estimer la température d'ébullition du trichlorure de phosphore, PCl_3 à une atmosphère.

Méthodologie

Rappelons-nous que le phénomène de l'ébullition peut s'écrire sous la forme d'une transformation physico-chimique, le composé sous forme liquide étant en équilibre avec sa forme gazeuse :



En consultant les tables des grandeurs thermodynamiques, on trouve les valeurs des trois fonctions d'état du trichlorure de phosphore sous forme liquide et sous forme gazeuse. On peut alors déterminer les valeurs de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$.

Rappelons-nous aussi que ces trois fonctions sont liées par la relation :

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

Si l'on suppose que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont tous deux peu dépendants de la température, on peut estimer la température à laquelle $\Delta_r G^\circ$ est nul, c'est-à-dire pour laquelle la transformation est à l'équilibre, c'est-à-dire la température d'ébullition du trichlorure de phosphore puisque la constante d'équilibre

$$K_p = p_{\text{PCl}_3}$$

est alors égale à 1 atm.

Solution

Des tables, on tire les valeurs suivantes :

	$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	S° [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$\Delta_f G^\circ$ [kJ mol ⁻¹]
$\text{PCl}_3(\ell)$	-319,7	217,2	-272,3
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287,0	311,8	-267,8

avec lesquelles, on détermine :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{PCl}_3(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{PCl}_3(\ell)} = -287,0 + 319,7 = 32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{PCl}_3(\text{g})} - S^\circ_{\text{PCl}_3(\ell)} = 311,8 - 217,2 = 94,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{PCl}_3(\text{g})} - \Delta_f G^\circ_{\text{PCl}_3(\ell)} = -267,8 + 272,3 = 4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le système considéré est donc endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) et non spontané ($\Delta_r G^\circ > 0$). Mais comme $\Delta_r S^\circ$ est positif, une augmentation de la température peut rendre ce système spontané :

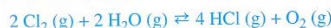
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 0$$

d'où

$$T = T_{\text{eb}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{32,7 \cdot 10^3 \text{ J}}{94,6 \text{ J K}^{-1}} = 345,7 \text{ K ou } 72,5^\circ \text{C}$$

Le point d'ébullition observé est de 75°C , donc très proche de la valeur estimée.

8.1.8 Soit la réaction



dont on connaît $\Delta_r H^\circ = 114,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $K_{p,298 \text{ K}} = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{ kPa}$ ($p^\circ = 1 \text{ kPa}$). Donner les caractéristiques thermodynamiques de la réaction.

Méthodologie

Pour caractériser une réaction, il faut connaître les trois fonctions d'état thermodynamiques $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

$\Delta_r G^\circ$ est lié à la constante d'équilibre de la réaction par l'équation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Une fois $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ connus, nous utiliserons la définition de l'énergie de Gibbs pour calculer $\Delta_r S^\circ$:

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

Solution

Calculons $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln(4,6 \cdot 10^{-14}) = 76,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{114400 - 76050}{298} = 129 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Dans les conditions standard, la réaction est donc :

- endothermique puisque $\Delta_r H^\circ > 0$,
- non spontanée puisque $\Delta_r G^\circ > 0$,
- la spontanéité de la réaction augmente cependant avec la température puisque $\Delta_r S^\circ > 0$.

8.1.9 On veut synthétiser industriellement de l'urée solide, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, en faisant réagir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone en phase gazeuse.

- Ecrire l'équation de la réaction à l'équilibre.
- Comment peut-on agir sur l'équilibre pour augmenter le rendement de la production ?
- Dans les plans de l'usine, doit-on prévoir un réacteur réfrigéré ou un réacteur chauffé ?
- A quelle température la réaction se déroule-t-elle spontanément ?

Méthodologie

Nous connaissons les réactifs qui entrent dans la production d'un composé. La suite est une question de logique pour autant que l'on se souvienne que tous les produits formés ne sont pas nécessairement mentionnés.

La seconde question fait appel au principe de Le Chatelier. Rappelons-nous que la plupart des réactions chimiques sont des réactions incomplètes caractérisées par une constante d'équilibre.

Pour répondre aux deux dernières questions, il faut connaître la valeur des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ que l'on calcule à l'aide des valeurs de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ et S° des réactifs et produits, tirées des tables. Le chauffage, respectivement la réfrigération du réacteur, dépend de $\Delta_r H^\circ$, tandis que la spontanéité de la

7.1.6 Soit la réaction hétérogène à l'équilibre



A 800°C, la pression de CO_2 dans un réacteur fermé est de 0,22 atm. Calculer les constantes K_p et K_c de la réaction à cette température.

Méthodologie

Avant de calculer la valeur d'une constante d'équilibre, il est sage d'en formuler l'expression en tenant compte du fait que les composés dans une phase différente de celle choisie n'interviennent pas.

Avec les valeurs des concentrations ou des pressions partielles à l'équilibre, nous pouvons alors en déterminer la valeur numérique.

Solution

La relation générale de la constante K_p est la suivante:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

Comme CaO et CaCO_3 sont des solides, ils n'interviennent pas dans l'équilibre tant qu'ils sont présents dans le réacteur et la constante prend alors la forme simplifiée:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,22 \text{ atm à } 800^\circ\text{C}$$

De même

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

devient

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

et

$$[\text{Cl}_2] = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{6,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}} = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

- b) Il n'y a donc qu'une seule valeur possible de $[\text{Cl}_2]$ pour le cas où les concentrations de NO et de NOCl sont égales et ceci quelle que soit cette concentration.
- c) Si les concentrations de NO et Cl_2 à l'équilibre sont égales, l'expression de la constante d'équilibre devient:

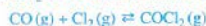
$$K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{NOCl}]^2}{c^3} = 6,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$$

où $c = [\text{NO}] = [\text{Cl}_2]$ et la concentration de NOCl s'écrit:

$$[\text{NOCl}] = \sqrt{c^3 K_c}$$

et dépend de la concentration de NO et de Cl_2 .

7.1.8 Dans un cylindre fermé de 20 L, on mélange 1,2 g de CO , 2 g de Cl_2 et 80 g de COCl_2 à 395°C. La constante d'équilibre K_c de la réaction



vaut $1,2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1}$. Le système est-il à l'équilibre? Si ce n'est pas le cas, dans quel sens la réaction progresse-t-elle et quelles sont les valeurs des concentrations à l'équilibre?

Méthodologie

Pour connaître l'état d'un système, il faut d'abord établir l'expression du quotient de réaction Q puis calculer sa valeur à l'aide des concentrations (ou pressions partielles) données. Si le quotient de réaction obtenu est différent de la valeur de la constante d'équilibre, le système n'est pas à l'équilibre: si $Q > K$, les concentrations des produits sont trop élevées et la réaction évolue de droite à gauche; si $Q < K$, le phénomène est inversé.

A l'équilibre, les concentrations des divers composés prennent des valeurs qui satisfont celle de la constante d'équilibre. Pour connaître ces concentrations, il faut établir une équation algébrique basée sur la stoechiométrie de la réaction et sur la variation de concentration des réactifs et des produits nécessaire pour atteindre cet équilibre.

Solution

Les réactifs et les produits se présentent tous dans la même phase et l'expression du quotient de réaction est la suivante:

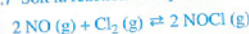
En utilisant la loi des gaz parfaits, il vient:

$$[\text{CO}_2] = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT}$$

et

$$K_c = [\text{CO}_2] = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{0,22 \text{ atm}}{0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1073 \text{ K}} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

7.1.7 Soit la réaction à l'équilibre:



- a) Sachant que la constante d'équilibre à 308 K vaut $6,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ et que les concentrations de monoxyde d'azote, NO , et de chlorure de nitrosyle, NOCl , sont égales dans ces conditions, quelle est la concentration de dichlore?
- b) Quelles sont alors les concentrations de NO et de NOCl ?
- c) Si les concentrations de NO et de Cl_2 sont égales à l'équilibre, exprimer la concentration de NOCl .

Méthodologie

Lorsque nous voulons calculer les concentrations (ou pressions partielles) des composés d'une réaction à l'équilibre, il faut toujours écrire l'expression de la constante d'équilibre en premier lieu. En remplaçant les concentrations (ou pressions partielles) par leur valeur à l'équilibre dans cette expression, on peut alors déterminer les autres grandeurs inconnues.

Les réponses aux deuxième et troisième parties du problème découlent également de l'analyse de l'expression de la constante d'équilibre.

Solution

- a) Comme tous les composés qui interviennent dans la réaction, sont dans la même phase, l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction prend la forme suivante:

$$K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]} = 6,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$$

Les conditions à l'équilibre sont telles que $[\text{NOCl}] = [\text{NO}]$. La constante d'équilibre correspond alors à:

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]}$$

$$Q_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

et les valeurs des concentrations des composés sont données par:

$$[X] = \frac{m_X}{M_X V}$$

où m_X est la masse du composé X de masse molaire M_X contenue dans le volume V . Dans le cas présent, on obtient:

$$[\text{CO}] = \frac{1,2 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1} \cdot 20 \text{ L}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{2,0 \text{ g}}{71 \text{ g mol}^{-1} \cdot 20 \text{ L}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{80,0 \text{ g}}{99 \text{ g mol}^{-1} \cdot 20 \text{ L}} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

et

$$Q_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{4,04 \cdot 10^{-2}}{2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,37 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} > K_c$$

La réaction n'est donc pas à l'équilibre et comme $Q_c > K_c$, elle évolue avec production de réactifs. Le tableau ci-dessous compare les états initial et final du système et nous permettra de calculer les concentrations des diverses entités à l'équilibre.

Concentrations [mol L ⁻¹]	CO	Cl ₂	COCl ₂
à $t = 0$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-2}$
à $t = (\text{équilibre})$	$2,1 \cdot 10^{-3} + x$	$1,4 \cdot 10^{-3} + x$	$4,04 \cdot 10^{-2} - x$

où x correspond au nombre de moles de COCl_2 décomposé. A l'équilibre, $Q_c = K_c$ et, il vient:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}} = \frac{4,04 \cdot 10^{-2} - x}{(2,1 \cdot 10^{-3} + x)(1,4 \cdot 10^{-3} + x)} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1}$$

équation dont la résolution conduit à $x = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. En remplaçant x par sa valeur dans l'expression de la concentration de chaque entité à l'équilibre, nous obtenons:

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = 2,1 \cdot 10^{-3} + 3,8 \cdot 10^{-3} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = 1,4 \cdot 10^{-3} + 3,8 \cdot 10^{-3} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{COCl}_2]_{\text{eq}} = 4,04 \cdot 10^{-2} - 3,8 \cdot 10^{-3} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

7.1.9 Soit la réaction



Prédire l'effet provoqué par :

- l'addition de dioxygène gazeux à pression totale constante sur la concentration de dichlore,
- l'addition d'argon gazeux à pression totale constante sur la position de l'équilibre de la réaction,
- la diminution de volume du réacteur sur la concentration d'eau,
- la compression isotherme du système sur la valeur de K_p ,
- l'apport de chaleur sur la concentration de dioxygène.

Méthodologie

La position de l'équilibre d'une réaction, c'est-à-dire la relation qui existe entre les états des diverses entités du système, est donnée par la constante d'équilibre K . Cette position est donc sujette aux variations des conditions de pression, de concentration et d'apport de chaleur. Ces variations provoquent une contrainte dans le système, mise en valeur lors du calcul du quotient de la réaction Q . Pour chaque contrainte provoquée, nous devons en déterminer l'effet direct sur le système, c'est-à-dire comparer la valeur du quotient de réaction à celle de la constante d'équilibre. Avec la pratique, nous pourrions estimer l'évolution de la réaction en utilisant la loi de Le Chatelier: *un système à l'équilibre, soumis à une contrainte, tend vers un nouvel équilibre qui diminue cette contrainte.*

Solution

Les expressions du quotient de la réaction et de la constante d'équilibre sont respectivement :

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$

et

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}^2 [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{HCl}]_{\text{eq}}^4 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}$$

- L'ajout de dioxygène sans variation de pression totale modifie la valeur de $[\text{O}_2]$ et conduit à l'inégalité $Q_c < K_c$. Le système tend alors vers un nouvel équilibre qui diminue cette contrainte: la réaction se déroule de gauche à droite, de sorte que la concentration de Cl_2 augmente.

- L'adjonction d'un gaz inerte à pression constante correspond à une augmentation de volume du système. Le quotient de la réaction prend la forme suivante :

$$Q_c = \frac{\left[\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right]^2 \left[\frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}\right]^2}{\left[\frac{n_{\text{HCl}}}{V}\right]^4 \left[\frac{n_{\text{O}_2}}{V}\right]} = \frac{[n_{\text{H}_2\text{O}}]^2 [n_{\text{Cl}_2}]^2}{[n_{\text{HCl}}]^4 [n_{\text{O}_2}]} \cdot V$$

où n_i est le nombre de mole du composé i et V le volume du réacteur. Si $V > V_{\text{eq}}$, alors $Q_c > K_c$ et la réaction se déroule de droite à gauche avec augmentation des concentrations de HCl et de O_2 .

REMARQUE. Si le nombre de mole de gaz reste inchangé au cours de la réaction, l'adjonction de gaz inerte, même à volume constant, ne change pas la position d'équilibre de la réaction.

- Une diminution du volume du réacteur s'accompagne d'une augmentation de pression. L'équilibre se déplace alors vers le côté où se trouve le moindre nombre de moles, pour diminuer cette contrainte, c'est-à-dire de gauche à droite, de sorte que la concentration de H_2O augmente dans le système. La même conclusion est obtenue si l'on raisonne à partir du quotient de la réaction en utilisant éventuellement K_p au lieu de K_c .
- Ni la compression isotherme du système, ni la variation des pressions partielles ne modifient la **valeur** de la constante d'équilibre d'une réaction. Seule une variation de température peut changer cette valeur.
- L'apport de chaleur peut être considéré comme la variation de la concentration d'une des entités du système. La contrainte provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue cette contrainte. Ici, la réaction est exothermique et l'équilibre est retrouvé par la réaction se déroulant de droite à gauche. De ce fait, la concentration de dioxygène augmente dans le réacteur.