

5.1 Ecrire l'expression de la constante d'équilibre pour chacune des réactions suivantes :

Solutions

Les concentrations des solides et des solvants étant constantes, elle sont intégrées dans la constante d'équilibre.

1	$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$	$K1 = \frac{[NO]^2[Cl_2]}{[NOCl]^2}$
2	$Zn(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons ZnO(s) + CO(g)$	$K2 = \frac{[CO]}{[CO_2]}$
3	$MgSO_4(s) \rightleftharpoons MgO(s) + SO_3(g)$	$K3 = [SO_3]$
4	$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{++}(aq) + H_2(g)$	$K4 = \frac{[Zn^{++}][H_2]}{[H^+]^2}$
5	$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$	$K5 = [NH_3][HCl]$

5.2 Pour lesquelles de ces réactions suivantes la constante d'équilibre dépend-elle des unités de concentration ?

Solutions

Les unités sont définies par le rapport des concentrations dans l'équation de la constante, il doit rester une unité de concentration au numérateur après simplification des unités. On multiplie par n toute équation qui contient des coefficients 1/n. Seul K2 a une unité en concentration, les autres sont sans unités.

1	$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$	$K1 = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ [...]
2	$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$	$K2 = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$ [M]
3	$NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	$K3 = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2}$ [...]

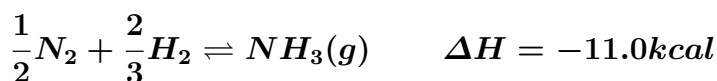
5.3 Parmi les métaux Zn, Mg et Fe, lequel enlève le plus complètement de la solution des ions cuivriques ? Les constantes d'équilibres suivantes sont valables à la température ambiante.

Solutions

Le sens favorisé de la réaction dépend de K. Plus celui-ci élevé, plus la formation des produits l'emporte sur celle des réactifs, tous les composés en jeu sont unimolaires, la réaction qui a la constante la plus élevée transformera le plus d'ion cuivrique en cuivre, donc la réaction avec le magnésium. Si on comparait encore avec une réduction possible par le potassium, chaque mole de K ne réduirait qu'une demie-mole de cuivre II. A constante égale cette réaction réduirait moins de cuivre.

1	$Zn(s) + Cu^{++}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{++}(aq)$	$K1 = 2.10^{37}$
2	$Mg(s) + Cu^{++}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Mg^{++}(aq)$	$K2 = 2.10^{90}$
3	$Fe(s) + Cu^{++}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{++}(aq)$	$K3 = 2.10^{26}$

5.4 L'azote et l'hydrogène réagissent pour former l'ammonique d'après la réaction



En supposant qu'un mélange des trois gaz soit en équilibre, quel effet subirait la quantité de NH_3 présente si (a) on comprimait le mélange ; (b) on élevait la température ; (c) on introduisait une quantité additionnelle de H_2 ?

Solutions

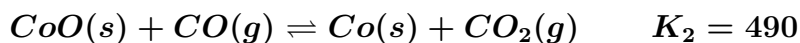
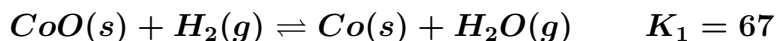
(a) En augmentant la pression, on favorise la collision entre les molécules et conduit à une diminution de l'entropie, la quantité de NH_3 augmenterait. (b) La réaction de décomposition de l'ammoniac est endothermique, l'augmentation de la température la favorise, donc la quantité de NH_3 diminue avec élévation de la température. (c) L'ajout d'hydrogène va évidemment entraîner une formation supplémentaire d'ammoniac, à température constante, l'augmentation de la concentration de réactifs au dénominateur de la constante d'équilibre est nécessairement compensée par celle de produit au numérateur pour maintenir cette valeur constante, on montre aussi que mathématiquement cet ajout entraîne une augmentation de NH_3 .

5.5 La constante d'équilibre de la réaction $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ augmente-t-elle avec la température ou diminue-t-elle avec une augmentation de la température ? Pourquoi ?

Solutions

Admettons que la variation de l'enthalpie de formation d'atome d'iode est nulle. Dans ce cas là la variation de la température n'a pas d'effet sur la constante d'équilibre, seule la variation de l'entropie peut avoir une implication sur la constante. Si le système est fermé et adiabatique, une augmentation de température se traduit par une augmentation de la pression, dans ce cas-là la réaction de la formation de dimère est favorisée. Si la réaction de décomposition de l'iode est endothermique, la constante augmentera, dans le cas contraire elle diminue.

5.6 Les constantes d'équilibre des réactions suivantes ont été mesurées à 823 °K :



A partir de ces données calculer la constante d'équilibre de la réaction

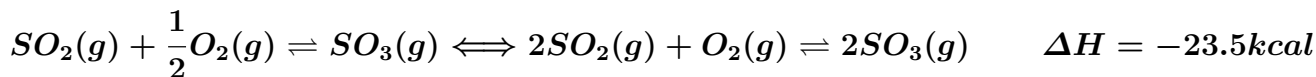


Solutions

Comparons les constantes d'équilibre, on trouve $K_3 = K_1/K_2$

1	$CoO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g)$	$K_1 = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$
2	$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g)$	$K_2 = \frac{[CO_2]}{[CO]}$
3	$CO_2(s) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$	$K_3 = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{K_1}{K_2}$

5.7 Suggérer quatre moyens par lesquels on peut augmenter, dans un récipient fermé, la concentration de SO_3 à l'équilibre si la seule réaction est



Solutions

L'ajout de O_2 et SO_2 favorisent la formation de SO_3 selon la loi de Le Châtelier. (V. ex 5.4). La réaction dans le sens de la formation de SO_3 étant exothermique, la diminution de T° la favorise également. On peut montrer mathématiquement que l'augmentation de P_{tot} favorise la formation de SO_3 . Établissons d'abord l'éq. reliant la pression totale aux autres variables. Supposons que l'on possède au départ et à l'état d'équilibre les quantités m, n et l de SO_2 , O_2 et SO_3 . Analysons ensuite l'avancement de la réaction (v tableau); considérons l'équation avec des coefficients entiers et posons x quantités de réactif transformées. Rappel; les pr. partielles sont données par le produit des fractions molaires à la pr. totale (Loi de Dalton), pour des gaz idéaux les pr. sont proportionnelles aux quantités.

-	$2SO_2(g)$	O_2	$2SO_3$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté avant la réaction	m	n	l	$t = m + n + l$
qté à l'équilibre	$m - 2x$	$n - x$	$l + 2x$	$t - x$
pression partielles	$\left(\frac{m - 2x}{t - x}\right) \cdot P_t$	$\frac{n - x}{t - x} \cdot P_t$	$\left(\frac{l + 2x}{t - x}\right) \cdot P_t$	

Les pressions étant proportionnelles aux quantités, donc concentrations comme le volume est constant et commun aux trois gaz (Dalton), K devient alors :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{l+2x}{t-x}\right)^2 P_t^2}{\left(\left(\frac{m-2x}{t-x}\right)^2 P_t^2 \cdot \left(\frac{n-x}{t-x}\right) P_t\right)} = \frac{tl^2 + (4lt - l^2)x + 4(t-l)x^2 - 4x^3}{[nm^2 - (4mn + m^2)x + 4(n+m)x^2 - 4x^3] \cdot P_t}$$

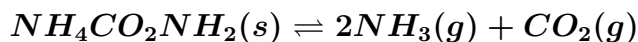
On peut supprimer les termes en x^2 et x^3 , négligeables devant les autres, $x \ll n, l, m$:

$$K_{\text{éq}} = \frac{tl^2 + (4lt - l^2)x}{[nm^2 - (4mn + m^2)x] \cdot P_t} \Rightarrow P_t = \frac{tl^2 + (4lt - l^2)x}{[nm^2 - (4mn + m^2)x] \cdot K_{\text{éq}}} \stackrel{*}{=} \frac{1 + \alpha x}{[\beta - \gamma x] \cdot K_{\text{éq}}} \stackrel{\beta \geq 0}{\Rightarrow}$$

$$\text{comme } 4lt = 4l(1+n+m) > l^2 \text{ et } 4mn + m^2 > 0 \Rightarrow \alpha, \gamma > 0, \Rightarrow x \nearrow \Rightarrow \frac{\text{num} \nearrow}{\text{dénom} \searrow} \Rightarrow P \nearrow$$

On voit que l'augmentation de P tot est nécessairement lié à augmentation de la quantité transformée, x est proportionnel à la pression au numérateur et son augmentation diminue la quantité au dénominateur dans le terme $(b - \gamma x)$. Ce qui montre que l'augmentation de la pression augmente la quantité transformée, donc la concentration de SO_3 .

5.8 Le carbamate d'ammonium solide, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, se dissocie complètement en ammoniac et en anhydride carbonique lorsqu'il s'évapore, comme le montre la réaction



À 25 °C, la pression totale des gaz en équilibre avec le solide est 0.116 atmosphère. Quelle est la constante d'équilibre de la réaction ? Si on introduit 0,1 atmosphère de CO_2 au système en équilibre, la pression finale de CO_2 sera-t-elle supérieure ou inférieure à 0,1 atmosphère ? La pression de NH_3 augmentera-t-elle ou diminuera-t-elle ?

Solutions

Dans cette réaction l'ammoniac est dans un rapport de concentration de 2 à 1 par rapport au dioxyde de carbone, il en est de même pour la pression, la pression totale étant donnée, on a deux équations qui permettent de déterminer les pressions partielles et de calculer la constante ;

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) K_{\text{eq}} = (P_{\text{NH}_3})^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \\ (2) P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2} \\ (3) P_{\text{tot}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = 3P_{\text{CO}_2} \end{array} \right\} \Rightarrow (1) K_{\text{eq}} \stackrel{(2) \geq (1)}{=} 4(P_{\text{CO}_2})^3 \stackrel{(3) \geq (1)}{=} 4 \cdot \left(\frac{P_{\text{tot}}}{3} \right)^3 = 2.31 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.0386[\text{atm}] \quad P_{\text{NH}_3} = 0.0773[\text{atm}]$$

On ajoute 0.1 atm de CO_2 , c'est-à-dire que dans un premier temps la pression totale de CO_2 est de 0.113865 atm. D'après le principe de Le Châtelier à cette modification de la pression le système réagit à en minimiser l'effet, donc l'équilibre se fait en faveur de la reconstitution du carbamate. Les pressions des gaz vont tous deux diminuer et la pression de NH_3 sera plus faible que 0.0773 atm. Comme NH_3 et CO_2 sont dans un rapport d'équilibre de quantité et de pression égale à 2 dans la transformation, si tout le NH_3 était consommé par cet ajout de pression de CO_2 , alors 0.03865 atm de CO_2 seraient également transformé en carbamate. Donc la pression finale du gaz carbonique sera au moins égale à 0.1 = 0.13865 - 0.03865. NH_3 devient le facteur limitant et devrait théoriquement disparaître entièrement.

5.9 Pour la réaction

$\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$, $K = 55.3$ à 699°K. Dans 1 mélange constitué de 0.7 atm de HI et 0.02 atm respectivement de H_2 et I_2 à 699 °K, y aura-t-il une réaction globale ? Si oui, HI sera-t-il consommé ou formé ?

Solution 1

Ecrivons l'équation de la constante d'équilibre et calculons la pression de HI attendue en considérant que les pressions de H_2 et de I_2 sont celles données du mélange et réciproquement que la pression de HI est celle donnée du mélange, on trouve alors :

$$K = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} \Rightarrow P_{\text{HI}} = \sqrt{K \cdot P_{\text{I}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = 0.148[\text{atm}]$$

$$K = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} \Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{[P_{\text{HI}}]^2}{K}} = 0.09[\text{atm}]$$

Donc le rapport de HI à H₂ ou I₂ à l'équilibre à 699°K est d'environ 1.6. Or nous avons un rapport de pression imposé de 35 dans le mélange. La concentration en HI est très élevée, entraînant un déplacement de l'équilibre vers la gauche. HI sera donc consommé. Les facteurs limitants sont H₂ et I₂. Essayons de déterminer les pr. part. à l'équilibre avec ce mélange donné au départ, en partant du postulat que la quantité transformée est en fait la quantité de HI dissociée :

-	H ₂ (g)	I ₂	2HI	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté avant la réaction	n ₁	n ₁	n ₂	2n ₁ + n ₂
qté à l'équilibre	n ₁ + x	n ₁ + x	n ₂ - 2x	2n ₁ + n ₂
pression partielles	$\frac{n_1 + x}{2n_1 + n_2} \cdot P_t$	$\frac{n_1 + x}{2n_1 + n_2} \cdot P_t$	$\left(\frac{n_2 - 2x}{2n_1 + n_2} \right)^2 \cdot P_t$	

La constante d'équilibre devient alors :

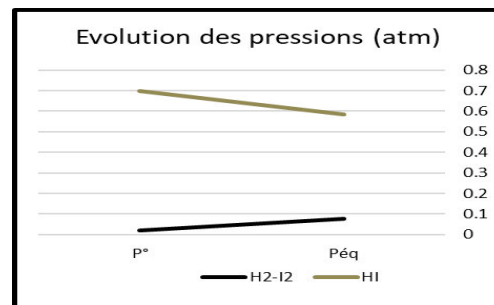
$$K_{\text{éq}} = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})} = \frac{\left(\frac{n_2-2x}{2n_1+n_2}\right)^2 \cancel{P_t^2}}{\left(\frac{n_1+x}{2n_1+n_2}\right)^2 \cancel{P_t^2}} = \frac{(n_2 - 2x)^2}{(n_1 + x)^2} \Rightarrow \sqrt{K_{\text{éq}}} = \frac{n_2 - 2x}{n_1 + x} \Rightarrow x = \frac{n_2 - n_1 \sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}}$$

Pour déterminer x, il nous faut connaître les quantités de départ. On peut employer l'équation des gaz parfait, en posant un volume hypothétique de 1L et déterminer n.

Alors l'équation devient, en employant les formules des pressions partielles, la pression totale étant la somme des pressions initiales :

$$x = \frac{V}{R.T} \cdot \frac{P_2 - P_1 \sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}} = 0.73[\text{mmoles}] \Rightarrow P_{H_2} = P_{I_2} = 0.078[\text{atm}] \quad P_{HI} = 0.583[\text{atm}]$$

On montre en graphique l'évolution des pressions, ce résultant montre bien que HI est consommé en faveur de H₂ et I₂.



Solution 2

On peut considérer les quantités données au départ et déterminer les facteurs limitants, on emploie l'équation des gaz parfaits :

$$n_{H_2} = n_{I_2} = \frac{PV}{RT} = 3.5 * 10^{-4}[\text{moles}] \text{ et } n_{HI} = 122 * 10^{-4}[\text{moles}]$$

Les facteurs limitants sont donc H₂ et I₂ ; comme le rapport de quantité entre HI et l'un ou l'autre des réactifs est de 2, il n'y a pas suffisamment de ces réactifs pour former plus du double de quantité en HI, donc c'est bien la réaction réciproque de décomposition de HI qui est favorisée et elle est nécessairement globale, le rapport de quantité entre produit et chaque réactif est de 35.

5.10 L'hydrogène et l'iode réagissent à 699°K selon l'équation $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Si on place dans un ballon de 1L, 1mole de H_2 et 1mole de I_2 et qu'on laisse réagir, quel sera la masse d'iodure d'hydrogène présent à l'équilibre? A 699°, K = 55.3.

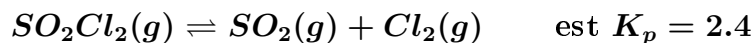
Solutions

On procède comme pour l'exercice précédent. On détermine la quantité de HI transformée au cours de la réaction, en établissant les équations de fractions molaire de l'avancement de la réaction. On a $n^\circ = 1$ mole. La résolution de l'équation donne la quantité recherchée.

-	$H_2(g)$	$I_2(g)$	$HI(g)$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté avant la réaction	n_0	n_0	0	$2n_0$
qté à l'équilibre	$n_0 - x$	$n_0 - x$	$2x$	$2n_0$
pression partielles	$\frac{n_0 - x}{2n_0} \cdot P_t$	$\frac{n_0 - x}{2n_0} \cdot P_t$	$\left(\frac{2x}{2n_0}\right)^2 \cdot P_t$	
	$\frac{1 - x}{2} \cdot P_t$	$\frac{1 - x}{2} \cdot P_t$	$\left(\frac{2x}{2}\right)^2 \cdot P_t$	

$$K_{eq} = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})} = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2 \cdot P_t^2}{\left(\frac{1-x}{2} \cdot P_t\right)^2} = 55.3 = \frac{4x^2}{1 - 2x + x^2} \Rightarrow 51.3x^2 - 110.6x + 55.3 = 0 \begin{cases} x = 0.788[moles] \\ x = 1.3679[mole] \end{cases}$$

5.11 A 375 °K, la constante d'équilibre K_p de la réaction



lorsque les pressions sont exprimées en atmosphère. Supposons qu'on introduise 6.7 g de SO_2Cl_2 dans un ballon de 1 L et qu'on élève la température à 375° kelvin. Quelle serait la pression de SO_2Cl_2 s'il ne se dissociait pas? Quelles sont les pressions de SO_2 , Cl_2 , et SO_2Cl_2 à l'équilibre?

Solutions

On peut calculer directement la pression de SO_2Cl_2 à l'instant initiale grâce à l'équation des gaz parfaits, c'est la pression totale avant la réaction. On procède ensuite comme pour l'exercice précédent; on détermine les quantités transformées à l'état d'équilibre, les fractions molaires dans l'avancement de la réaction et connaissant la pression totale au départ, les pressions partielles par l'équation de Dalton. On peut effectuer une vérification des résultats obtenues en retrouvant la constante d'équilibre dans l'équation d'équilibre (K dépend de la température ici constante).

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} = \frac{\frac{m}{M} RT}{V} = \frac{\frac{6.7}{134.97} * 8.314 * 375}{10^{-3}} = 154767.2[Pa] = 1.53[atm] \quad n_0 = 0.04964[moles]$$

-	$SO_2Cl_2(g)$	$SO_2(g)$	$Cl_2(g)$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté avant la réaction	n_0	0	0	n_0
qté à l'équilibre	$n_0 - x$	x	x	$n_0 + x$
pression partielles	$\frac{n_0 - x}{n_0 + x} \cdot P_t$	$\frac{x}{n_0 + x} \cdot P_t$	$\frac{x}{n_0 + x} \cdot P_t$	

La constante d'équilibre devient alors :

$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \frac{\left(\frac{x}{n_0+x} \cdot P_t\right)^2}{\frac{n_0-x}{n_0+x} \cdot P_t} = \frac{x^2 \cdot P_t}{n_0^2 - x^2} \Rightarrow x^2 = \frac{K n_0^2}{(K + P_t)} \Rightarrow$$

L'équation d'équilibre se transforme en une équation de second degré en fonction de la variable quantité transformée. Ici sans terme de degré un, donc on exclut la valeur négative.

$$x = \pm 0.00388[\text{moles}] \quad \underline{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 0.1877[\text{atm}] \quad P_{\text{SO}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 0.671[\text{atm}]}$$

$$\text{On peut vérifier qu'effectivement : } 2.4 = K_{\text{eq}} = \frac{0.671^2}{0.1877} = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}$$

5.12 Calculer les pressions de SO_2Cl_2 , SO_2 , et Cl_2 dans un ballon de 1 L (à 375° Kelvin) dans lequel on a introduit 6.7g de SO_2Cl_2 et 1 atm de Cl_2 (à 375° K) . Utiliser les données du problème 5.11. Comparer la réponse avec celle du problème 5.11 et dire si elles sont en accord avec les principes de Le Châtelier. $\underline{\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \text{avec } K_p = 2.4}$

Solution

On peut calculer directement $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0$ par l'équation des gaz parfaits, c'est la pression partielle de celui-ci avant la réaction (id. 5.11). La somme de cette pression et $P_{\text{Cl}_2}^0$ nous fournit la pression totale initiale. On calcule également par l'équation des gaz parfaits la quantité de Cl_2 avant la réaction. On détermine les quantités transformées et restantes à l'état d'équilibre, les fractions molaires dans l'avancement de la réaction. On calcule P_t^{eq} et finalement les pressions partielles par l'équation de Dalton. On peut effectuer une vérification des résultats obtenus en retrouvant la constante d'équilibre dans l'équation d'équilibre (K dépend uniquement de T° ici constante).

$$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 = \frac{m}{M} = 0.04964[\text{moles}] \quad P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 = \frac{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 RT}{V} = \frac{\frac{6.7}{134.97} * 0.08205 * 375}{1} = 1.5274[\text{atm}]$$

$$n_{\text{Cl}_2}^0 = \frac{P_{\text{Cl}_2} V}{RT} = \frac{1}{0.08205 * 375} = 0.0325[\text{moles}] \Rightarrow n_0 = 0.0821[\text{moles}], \quad P_t^0 = 2.5274[\text{atm}]$$

-	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté < Réac	$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0$	0	$n_{\text{Cl}_2}^0$	$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 + n_{\text{Cl}_2}^0 = n_0$
à l'équilibre	$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 - x$	x	$n_{\text{Cl}_2}^0 + x$	$n_0 + x$
pression part.	$\frac{P_t^{\text{eq}}(n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 - x)}{n_0 + x}$	$\frac{x P_t^{\text{eq}}}{n_0 + x}$	$\frac{P_t^{\text{eq}}(n_{\text{Cl}_2}^0 + x)}{n_0 + x}$	

La quantité totale augmente avec le nouvel équilibre, la pression totale augmente également dans un rapport proportionnel aux quantités puisque le volume et la température restent constants :

$$\text{La pression à l'équilibre est donnée par (Dalton) : (1) } \frac{P_t^{\text{eq}}}{P_t^0} = \frac{n_0 + x}{n_0} \Rightarrow P_t^{\text{eq}} = P_t^0 * \frac{n_0 + x}{n_0} \Rightarrow$$

$$(2) K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \frac{\frac{x(n_{\text{Cl}_2}^0 + x)}{(n_0 + x)^2} \cdot (P_t^{\text{eq}})^2}{\frac{(n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 - x)}{n_0 + x} \cdot P_t^{\text{eq}}} \stackrel{(1) \geq (2)}{=} \frac{x(n_{\text{Cl}_2}^0 + x) P_t^0 (n_0 + x)}{(n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}^0 - x) (n_0 + x) n_0} \Rightarrow$$

$$P_t^0 x^2 + (P_t^0 n_{Cl_2}^0 + n^0 K_{\text{éq}})x - n^0 n_{SO_2 Cl_2}^0 K_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x =$$

$$\frac{-(P_t^0 n_{Cl_2}^0 + n^0 K_{\text{éq}}) \pm \sqrt{(-(P_t^0 n_{Cl_2}^0 + n^0 K_{\text{éq}}))^2 + 4P_t^0 (n^0 n_{SO_2 Cl_2}^0 K_{\text{éq}})}}{2P_t^0}$$

$$x = \begin{cases} 0.02796[moles] \\ -0.1384[moles] \end{cases} \text{ signifierait que la quantité de } SO_2 Cl_2 \text{ augmente jusqu'à cette valeur}$$

En effet, à priori, il n'y a pas d'argument contraire à la formation de $SO_2 Cl_2$ par ajout de Cl_2 , mais la seule source en soufre de $SO_2 Cl_2$ est SO_2 , comme elle est nulle au départ la quantité de $SO_2 Cl_2$ ne peut donc pas être supérieure à 0.05 moles. La quantité et la pression partielle de $SO_2 Cl_2$ doivent nécessairement diminuer. Les pressions partielles sont :

$$P_{SO_2 Cl_2}^{\text{éq}} = \frac{P_t^{\text{éq}}(n_{SO_2 Cl_2}^0 - x)}{(n_0 + x)} = \frac{P_t^0(\cancel{n_0 + x})}{n_0} * \frac{(n_{SO_2 Cl_2}^0 - x)}{(\cancel{n_0 + x})} = \frac{2.53(0.05 - 0.028)}{0.082} = 0.66[atm]$$

$$P_{SO_2}^{\text{éq}} = \frac{P_t^{\text{éq}}x}{(n_0 + x)} = \frac{P_t^0(\cancel{n_0 + x})}{n_0} * \frac{x}{(\cancel{n_0 + x})} = \frac{2.53 * 0.028}{0.082} = 0.86[atm]$$

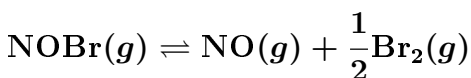
$$P_{Cl_2}^{\text{éq}} = \frac{P_t^{\text{éq}}(n_{Cl_2}^0 + x)}{(n_0 + x)} = \frac{P_t^0(\cancel{n_0 + x})}{n_0} * \frac{(n_{Cl_2}^0 + x)}{(\cancel{n_0 + x})} = \frac{2.53(0.0325 + 0.028)}{0.082} = 1.86[atm]$$

Tableau récapitulatif des pressions et de la constante K

-	$P_{SO_2 Cl_2}[atm]$	$P_{SO_2}[atm]$	$P_{Cl_2}[atm]$	$\sum_{i=1}^3 P_i$	K ($K_{\text{éq}} = 2.4$)
Pr. avant réaction	1.522	0	1	2.522	(0.65)
Pr. à l'équilibre fin.	0.667	0.86	1.86	3.388	2.3999
Id. (val de l'auteur)	0.66	0.87	1.87	3.4	2.465

Le principe de Le Châtelier est bien respecté, la pression de $SO_2 Cl_2$ diminue et on retrouve bien la constante K d'équilibre à l'équilibre final.

5.13 Le composé gazeux NOBr se décompose d'après l'équation



A 350° K, la constante d'équ. Kp vaut 0.15. Si on mélange à cette T° 0.5 atm de NOBr₂, 0.4 atm de NO et 0.2 atm de Br₂, y aura-t-il une réaction globale ? Br₂ sera-t-il consommé ou formé ?

Solution

Le facteurs limitants dans cette réaction sont le Br₂ et le NO, puisque le rapport de leur pression à celle de NOBr₂ est respectivement inférieur à 1 et 1/2.

$$\frac{P_{NO}}{P_{NOBr}} = \frac{0.4}{0.5} < \frac{0.4}{0.4} = 1 = \frac{n_{NO}}{n_{NOBr}} \text{ et, } \frac{P_{Br_2}}{P_{NOBr}} = \frac{0.2}{0.5} = 0.4 < \frac{\frac{1}{2}}{1} = \frac{1}{2} = \frac{n_{Br_2}}{n_{NOBr}}$$

Donc on s'attend à ce que la réaction de formation de NOBr_2 ne soit pas favorisée. Réécrivons l'équation de la réaction avec des coefficients entiers, puis l'équation de la constante d'équilibre et calculons par exemple la pression attendue d'un réactif limitant par ex : NOBr_2 en considérant que les pressions de Br_2 et de NO sont celles données du mélange. Celle-ci est la pression à l'équilibre, selon qu'elle est plus ou moins grande que la pression initiale imposée, l'équilibre se déplace dans un sens ou l'autre selon le principe de Le Châtelier :



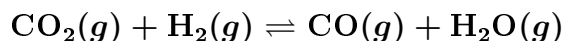
$$K_{\text{eq}} = \frac{(P_{\text{NO}})^2(P_{\text{Br}_2})}{(P_{\text{NOBr}})^2} \Rightarrow P_{\text{NOBr}} = \sqrt{\frac{(P_{\text{NO}})^2(P_{\text{Br}_2})}{K_{\text{eq}}}} = \sqrt{\frac{(0.4)^2(0.2)}{0.15}} = 0.462[\text{atm}] < P_{\text{NOBr}_2}^0$$

La pression de NOBr_2 à l'équilibre est, comme attendue, inférieure à la pression initiale imposée dans le mélange, donc la réaction de décomposition de NOBr_2 l'emporte sur celle de sa formation et comme la pression initiale de NOBr_2 est supérieure à la pression d'équilibre, la réaction est globale et du Br_2 est formé. On peut aussi procéder à l'inverse et calculer la pression d'équilibre de Br_2 attendue et conclure selon la différence obtenue, si Br est formé :

$$K_{\text{eq}} = \frac{(P_{\text{NO}})^2(P_{\text{Br}_2})}{(P_{\text{NOBr}})^2} \Rightarrow P_{\text{Br}_2} = \frac{K_{\text{eq}}(P_{\text{NOBr}})^2}{(P_{\text{NO}})^2} = \frac{(0.5)^2 * 0.15}{0.4^2} = 0.234[\text{atm}] > P_{\text{Br}_2}^0$$

Du Br_2 est bien formé.

5.14 La constante d'équilibre de la réaction



est 0.1 à 690° K. Quelle est la pression d'équilibre de chaque substance dans un mélange de 0.5 moles de CO_2 et 0.5 moles de H_2 dans un ballon de 5L à 690°K ?

Solution

On dispose donc des quantités de réactifs dans le temps initial qui se transforment partiellement en produits dans un volume donné à une température constante. On procède comme pour l'exercice 5.10, on détermine les quantités transformées, les fractions molaires et les pressions partielles à l'équilibre :

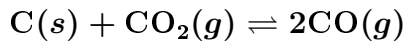
-	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{CO}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté avant la réaction	$n_{\text{CO}_2}^0$	$n_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{CO}_2}^0 = n^0$	0	0	$2n_0 = 1[\text{mole}]$
qté à l'équilibre	$n_{\text{CO}_2}^0 - x$	$n_{\text{H}_2}^0 - x$	x	x	$2n_0$
pression partielles	$\frac{n_0 - x}{2n_0} \cdot P_t^{\text{eq}}$	$\frac{n_0 - x}{2n_0} \cdot P_t^{\text{eq}}$	$\frac{x}{2n_0} \cdot P_t^{\text{eq}}$	$\frac{x}{2n_0} \cdot P_t^{\text{eq}}$	
	$(0.5 - x) \cdot P_t^{\text{eq}}$	$(0.5 - x) \cdot P_t^{\text{eq}}$	$x \cdot P_t^{\text{eq}}$	$x \cdot P_t^{\text{eq}}$	

$$0.1 = K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = \frac{x^2 \cdot (P_t^{\text{eq}})^2}{(0.5 - x)^2 \cdot (P_t^{\text{eq}})^2} \Rightarrow 0.9x^2 + 0.1x - 0.025 = 0 \begin{cases} x = 0.12[\text{moles}] \\ x = -0.231[\text{moles}] \end{cases}$$

Les quantités de CO_2 ou de H_2 , ne peuvent augmenter au cours de la réaction, donc la seconde solution n'est pas pertinente. Les pressions étant proportionnelles aux quantités (Dalton), on a :

$$\frac{P_t^{\text{eq}}}{P_t^0} = \frac{2n_0}{2n_0} \Rightarrow P_t^{\text{eq}} = P_t^0 = \frac{n_0 RT}{V} = 11.323[\text{atm}] \Rightarrow \begin{cases} P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 4.3[\text{atm}] \\ P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.36[\text{atm}] \end{cases}$$

5.15 A 1000°K , la pression de CO_2 en équilibre avec CaCO_3 et CaO est égale à $3.9 \cdot 10^{-2}[\text{atm}]$. La constante d'équilibre pour la réaction



est 1.9 à la même température lorsque les pressions sont en atmosphères. On mélange du carbone, du CaO et du CaCO_3 solides, et on les laisse devenir en équilibre à 1000°K dans un récipient fermé. Quelle est la pression de CO à l'équilibre ?

Solution

Le carbonate de calcium se décompose à haute température, ici 1000°K , en CaO et CO_2 qui est le seul gaz. Par ailleurs ce gaz réagit avec le carbone solide pour former du monoxyde de carbone gazeux. En présence de carbone le CO_2 est transformé en monoxyde de carbone. On détermine comme pour les exercices précédents les fractions molaires de transformation et les pressions partielles finales, connaissant la pression initiale de CO_2 .

-	$\text{C}(s)$	$\text{CO}_2(g) (\text{fact. limit.})$	$\text{CO}(g)$	$\sum_{i=1}^3 n_i(g)$	$\sum_{i=1}^3 n_i$
qté < Réac	$n_{\text{C}}^0 = n_{\text{CO}_2}^0$	$n_{\text{CO}_2}^0$	0	$n_{\text{CO}_2}^0$	$2n_{\text{CO}_2}^0$
à l'équilibre	$n_{\text{C}}^0 - x = n_{\text{CO}_2}^0 - x$	$n_{\text{CO}_2}^0 - x$	$2x$	$n_{\text{CO}_2}^0 + x$	$2n_{\text{CO}_2}^0$
pression part.	—	$\frac{(n_{\text{CO}_2}^0 - x)P_t^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}_2}^0 + x}$	$\frac{2xP_t^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}_2}^0 + x}$		

Remarque, dans la détermination de fraction molaire et de pression on ne tient compte que des quantités de gaz transformées, puisque seules les variations de quantité de gaz interviennent dans les pressions partielles. Par la loi de Dalton, comme pour les exercices précédent, on détermine la pression totale à l'équilibre

$$\frac{P_t^{\text{eq}}}{P_t^0} = \frac{n_{\text{CO}_2}^0 + x}{n_{\text{CO}_2}^0} \Rightarrow (1) P_t^{\text{eq}} = P_t^0 * \frac{n_{\text{CO}_2}^0 + x}{n_{\text{CO}_2}^0} \Rightarrow (2) 1.9 = K_{\text{eq}} = \frac{\left(\frac{2xP_t^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}_2}^0 + x}\right)^2}{\frac{(n_{\text{CO}_2}^0 - x)P_t^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}_2}^0 + x}} = \frac{4x^2 P_t^{\text{eq}}}{(n_{\text{CO}_2}^0 - x)(n_{\text{CO}_2}^0 + x)}$$

$$\stackrel{(1) > (2)}{=} \frac{4x^2 \cancel{(n_{\text{CO}_2}^0 + x)} P_t^0}{(n_{\text{CO}_2}^0 - x) \cancel{(n_{\text{CO}_2}^0 + x)} n_{\text{CO}_2}^0} = \frac{4x^2 P_t^0}{n_{\text{CO}_2}^0 (n_{\text{CO}_2}^0 - x)} \Rightarrow 4P_t^0 x^2 + n_{\text{CO}_2}^0 K_{\text{eq}} x - (n_{\text{CO}_2}^0)^2 K_{\text{eq}} = 0$$

$$x = \frac{-(n_{CO_2}^0 K_{\text{éq}}) \pm \sqrt{(n_{CO_2}^0 K_{\text{éq}})^2 + 16P_t^0 (n_{CO_2}^0)^2 K_{\text{éq}}}}{8P_t^0} \quad n_{CO_2}^0 = \frac{P_0 V}{RT} = 2.3766[\text{mmoles}] \Rightarrow$$

$$\begin{cases} x' = 0.002208[\text{moles}] \\ x'' = -0.0311[\text{moles}] \end{cases} \quad \text{solution incompatible avec une diminution attendue de CO}_2, \text{ de plus,}$$

cette valeur ne peut être supérieure en valeur absolue au double de la quantité de CO que l'on peut former (0.0048 moles).

Les pressions partielles sont :

$$P_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2}^0 - x)P_t^{\text{éq}}}{(n_{CO_2}^0 + x)} = \frac{(n_{CO_2}^0 - x)(\cancel{n_{CO_2}^0 + x})P_t^0}{(\cancel{n_{CO_2}^0 + x})n_{CO_2}^0} = \frac{(0.002376 - 0.0011)0.039}{2.376} = 0.27 \cdot 10^{-2}[\text{atm}]$$

$$P_{CO} = \frac{2xP_t^{\text{éq}}}{(n_{CO_2}^0 + x)} = \frac{2x(\cancel{n_{CO_2}^0 + x})P_t^0}{(\cancel{n_{CO_2}^0 + x})n_{CO_2}^0} = \frac{2 * 0.0011 * 0.039}{0.002376} = 7.25 \cdot 10^{-2}[\text{atm}]$$

On vérifie que l'on retrouve bien la valeur de K dans l'équation de la constante :

$$\frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} = \frac{(0.7247)^2}{0.002764} = 1.8\bar{9} = K_{\text{éq}} = 1.9$$
