

Corrigé exercice 15

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE DEACON

1) Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On en déduit que le système contient initialement des quantités $n_{\text{HCl},0}$ et $n_{\text{O}_2,0}$ telles que :

$$\frac{n_{\text{HCl},0}}{4} = \frac{n_{\text{O}_2,0}}{1}$$

En notant n_0 la quantité initiale de O_2 , on en déduit :

$$n_{\text{HCl},0} = 4n_0$$

On réalise le tableau d'avancement de la réaction, en quantité de matière, en notant ξ l'avancement :

	HCl	O_2	Cl_2	H_2O
état initial	$4n_0$	n_0	0	0
état d'avancement ξ	$4n_0 - 4\xi$	$n_0 - \xi$	2ξ	2ξ

Le coefficient de dissociation de HCl est défini par : $\alpha = \frac{4\xi}{4n_0} = \frac{\xi}{n_0}$ (il s'agit du taux d'avancement de la réaction). Si on utilise ce paramètre plutôt que l'avancement, les quantités s'écrivent :

	HCl	O_2	Cl_2	H_2O
état initial	$4n_0$	n_0	0	0
état de taux d'avancement α	$4n_0(1 - \alpha)$	$n_0(1 - \alpha)$	$2\alpha n_0$	$2\alpha n_0$

Le quotient réactionnel est défini par :

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Cl}_2}^2}{a_{\text{HCl}}^4 a_{\text{O}_2}}$$

Comme les espèces chimiques sont des gaz, on les suppose parfaits et on remplace leur activité par la pression partielle :

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{Cl}_2}^2 p^\circ}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}$$

La pression étant constante, il est judicieux d'exprimer chaque pression partielle par la formule :

$$p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \cdot p$$

La quantité de matière totale de gaz est :

$$n_{\text{tot}} = 4n_0(1 - \alpha) + n_0(1 - \alpha) + 2\alpha n_0 + 2\alpha n_0 = n_0(5 - \alpha)$$

Finalement :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

$$Q = \frac{4\alpha^2 \cdot 4\alpha^2 \cdot (5 - \alpha)}{256(1 - \alpha)^4 \cdot (1 - \alpha)} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

$$Q = \frac{\alpha^4 (5 - \alpha)}{16(1 - \alpha)^5} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

2) Pour résoudre par dichotomie, on utilise la fonction Python bisect. La solution étant recherchée dans l'intervalle [0; 1], on entre par exemple comme bornes 0 et 0.9999.

Exemple de script :

```
1
2 #resolution numérique exercice 15
3
4 import scipy.optimize as opt
5
6 #fonction calculant le quotient réactionnel pour un taux d'avancement alpha
7
8 def Q_r(alpha):
9     return (((alpha**4)*(5-alpha))/(16*(1-alpha)**5))/2)
10
11
12 #valeur de la constante d'équilibre
13 K = 9.1E2
14
15 #fonction dont on va rechercher le zéro
16 def f(x):
17     return (Q_r(x)-K)
18
19 print("La solution est alpha_eq = {} mol/L".format(opt.bisect(f,0,0.9999)))
20
```

L'exécution du programme donne :

```
La solution est alpha_eq = 0.8505427756918549 mol/L
```

Conclusion :

Le coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre est : $\alpha_{eq} = 0,85$.

3) On note que dans toutes les expériences, la température est de $\theta = 350^\circ\text{C}$. La constante d'équilibre a donc toujours la même valeur : $K^\circ = 9,1 \cdot 10^2$.

Expérience n°2

Le dioxygène est « apporté par de l'air », c'est-à-dire qu'on introduit d'autres gaz, notamment une grande quantité de diazote dans l'enceinte.

Le diazote est un *constituant inactif*, c'est-à-dire qu'il ne participe pas à la réaction de Deacon. Son introduction augmente la quantité de matière totale n_{tot} dans l'enceinte.

Or l'expression de Q faisant apparaître n_{tot} est :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_{tot}}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

Si on raisonne à partir de l'état d'équilibre de la question précédente, où on a $Q = Q_{eq} = K^\circ$ et qu'on ajoute du diazote à pression et température constante, alors cela aura pour effet d'augmenter n_{tot} , donc d'augmenter $Q \dots$ qui deviendra supérieur à K° . Afin de retrouver l'état d'équilibre, la réaction de Deacon va donc **évoluer dans le sens indirect**, ce qui va faire **baisser le taux de dissociation**. On trouve bien : $0,83 < 0,85$.

Expérience n°3

L'expression précédente de Q convient également pour répondre à cette question :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_{tot}}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

Si on raisonne à partir de l'état d'équilibre de la question précédente, où on a $Q = Q_{eq} = K^\circ$ et qu'on diminue la pression p et température constante, alors cela aura pour effet d'augmenter $Q \dots$ qui deviendra supérieur à K° . Afin de retrouver l'état d'équilibre, la réaction de Deacon va donc **évoluer dans le sens indirect**, ce qui va faire **baisser le taux de dissociation**. On trouve bien : $0,82 < 0,85$.

Expérience n°4

L'ajout d'un catalyseur a pour effet d'accélérer la réalisation de l'équilibre, mais il n'en modifie pas la position car il n'intervient ni dans la valeur de Q ni dans celle de K° . On retrouve donc la même valeur que sans catalyseur : $\alpha_{eq} = 0,85$.