

Corrigé exercice 11

ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

1) La quantité de matière du gaz parfait NO pur s'obtient en appliquant l'équation d'état du gaz parfait :

$$p_1 V = n_{\text{NO}} RT_1$$

On trouve (utiliser les unités SI, convertir le volume en m³) :

$$n_{\text{NO},0} = \frac{p_1 V}{RT_1} = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour le dibrome, on connaît la masse introduite et la masse molaire, donc immédiatement :

$$n_{\text{Br}_2,0} = \frac{m_{\text{Br}_2}}{M(\text{Br}_2)} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2) L'énoncé fournit la température et la pression d'équilibre, on applique donc à nouveau la loi des gaz parfaits :

$$p_2 V = n_{\text{tot}} RT_2$$

... où n_{tot} est la quantité de matière totale de gaz, on trouve donc :

$$n_{\text{tot}} = \frac{p_2 V}{RT_2} = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3) Pour trouver la composition du système à l'équilibre, on réalise un tableau d'avancement, en notant ξ l'avancement à l'équilibre :

	NO	Br ₂	NOBr
état initial	$n_{\text{NO},0}$	$n_{\text{Br}_2,0}$	0
état d'équilibre	$n_{\text{NO},0} - 2\xi$	$n_{\text{Br}_2,0} - \xi$	2ξ
	<i>(quantités de matière)</i>		

La quantité de matière de gaz totale est alors de :

$$n_{\text{tot}} = (n_{\text{NO},0} - 2\xi) + (n_{\text{Br}_2,0} - \xi) + (2\xi) = n_{\text{NO},0} + n_{\text{Br}_2,0} - \xi$$

On trouve donc l'avancement à l'équilibre :

$$\xi = n_{\text{NO},0} + n_{\text{Br}_2,0} - n_{\text{tot}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4) On rappelle que la pression partielle d'un gaz dans un mélange est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans l'enceinte, à la même température.

Pour un gaz **parfait** A_i , la pression partielle est la fraction molaire multipliée par la pression totale :

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

Ici, on trouve :

$$\begin{aligned} p_{\text{NO}} &= \frac{n_{\text{NO},0} - 2\xi}{n_{\text{tot}}} \cdot p_2 = 4,58 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0458 \text{ bar} \\ p_{\text{Br}_2} &= \frac{n_{\text{Br}_2,0} - \xi}{n_{\text{tot}}} \cdot p_2 = 1,56 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0156 \text{ bar} \\ p_{\text{NOBr}} &= \frac{2\xi}{n_{\text{tot}}} \cdot p_2 = 2,08 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0208 \text{ bar} \end{aligned}$$

5) Le quotient réactionnel associé à la réaction est :

$$Q = \frac{a_{\text{NOBr}}^2}{a_{\text{NO}}^2 \cdot a_{\text{Br}_2}}$$

... où les a_i désignent les activités des différents gaz à l'équilibre.

On sait que l'activité d'un gaz parfait A_i s'exprime par :

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$$

... où $p^\circ = 1$ bar exactement est la pression standard. On trouve donc :

$$Q = \frac{p_{\text{NOBr}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}}$$

- **À l'instant initial**, on avait $p_{\text{NOBr}} = 0$, donc $Q = 0$.

La constante d'équilibre K° étant une grandeur strictement positive, on avait donc $Q < K^\circ$, c'est pourquoi la réaction a avancé dans le sens direct.

- **Au cours de la transformation**, NO et Br_2 se sont progressivement transformés en NOBr : donc p_{NO} et p_{Br_2} ont diminué et p_{NOBr} a augmenté... donc $Q = \frac{p_{\text{NOBr}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}}$ a augmenté, et ceci tant que l'on avait $Q < K^\circ$.

- **Lorsque Q a atteint la valeur K°** , la réaction a atteint son **état d'équilibre chimique**, celui que l'on a décrit dans les questions 2 à 4.

Il suffit donc de calculer le quotient réactionnel dans cet état (avec les pressions partielles de la question 4), pour trouver la valeur de la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T_2) = Q_{\text{éq}} = \frac{p_{\text{NOBr}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}} = 13,2$$

6) La température étant constante, on sait que la constante d'équilibre $K^\circ(T_2)$ reste inchangée.

Pour répondre à la question, il faut exprimer le quotient réactionnel **en fonction de la pression**, afin de discuter de l'effet d'une augmentation de celle-ci sur la valeur de Q . Pour cela, on va utiliser l'expression de la pression partielle d'un gaz parfait : $p_i = x_i \cdot p$, où x_i est la fraction molaire.

Ainsi :

$$Q = \frac{p_{\text{NOBr}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}} = \frac{(x_{\text{NOBr}} \cdot p)^2 \cdot p^\circ}{(x_{\text{NO}} \cdot p)^2 \cdot (x_{\text{Br}_2} \cdot p)} = \frac{x_{\text{NOBr}}^2}{x_{\text{NO}}^2 \cdot x_{\text{Br}_2}} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

Si on imagine que l'on part d'un état d'équilibre, où $Q = Q_{\text{éq}} = K^\circ(T_2)$ et qu'on augmente la pression p sans que le système ait le temps de changer de composition, alors l'expression montre que la valeur de Q va diminuer (car p est au dénominateur dans l'expression ci-dessous).

Par conséquent, Q deviendra inférieur à $K^\circ(T_2)$: le système ne sera plus à l'équilibre chimique. On peut alors prévoir, comme on aura $Q < K^\circ(T_2)$ que la réaction chimique va se mettre spontanément à évoluer dans le sens direct, c'est-à-dire celui de la **production de NOBr**, jusqu'à ce que Q atteigne de nouveau la valeur $= Q_{\text{éq}} = K^\circ(T_2)$.

Le même raisonnement montre qu'à l'inverse, une diminution de pression entraînerait une augmentation de Q , donc une évolution spontanée de la réaction dans le sens indirect, celui de la consommation de NOBr.

En conclusion :

Pour favoriser la production de NOBr, il faut augmenter la pression dans l'enceinte.