Equilibre de Deacon

Le chlorure d'hydrogène et le dioxygène en présence d'un catalyseur donnent lieu à l'équilibre chimique en phase gazeuse :

$$4\ \mathrm{HCl} + \mathrm{O_2} = 2\ \mathrm{H_2O} + 2\ \mathrm{Cl_2}.$$

La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait, $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$. La pression de référence de 1 bar est noté P^o.

L'enthalpie libre standard standard de cette réaction (exprimée en J/mol) est donnée par la relation suivante (T s'exprime en Kelvins) :

$$\Delta_r G^o = -115400 + 130,5T - 0,5.T.\ln(T).$$

1. Exprimer l'enthalpie standard $\Delta_r H^o$ et l'entropie standard $\Delta_r S^o$ de la réaction en fonction de T.

Solution: On a :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T.\Delta_r S^o.$$

Par identification avec l'équation de l'énoncé, on détermine les grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r H^o = -115400 \text{ J/mol et } \Delta_r S^o = -130,5 + 0,5.\ln(T) \text{ J/K/mol}.$$

2. Calculer $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ à $T = 800$ K.

Solution: A $T = 800$ K :

$$\Delta_r H^o = -115,400 \text{ kJ/mol et } \Delta_r S^o = -127 \text{ J/K/mol}.$$

3. Calculer la constante d'équilibre K^o à cette même température $T = 800$ K.

Solution: La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = e^{-\frac{\Delta_r G^o}{R.T}}.$$

L'application numérique donne $K^o = 7,9$.

On mélange dans un réacteur, $n_0 = 3$ moles de constituants gazeux réparties en n_1 moles de HCl, n_2 moles de O_2, n_3 moles de H_2O, n_4 moles de Cl_2 sous une pression totale constante $P_{tot} = 1$ bar et à $T = 800$ K.

4. Calculer l'enthalpie libre de réaction initiale $\Delta_r G_{ini}$ de ce mélange dans les trois cas suivants :
   - Cas 1 : $n_1 = n_2 = 1$ et $n_3 = n_4 = 0,5$.
   - Cas 2 : $n_1 = n_2 = 0,5$ et $n_3 = n_4 = 1$.
   - Cas 3 : $n_1 = n_2 = 1,5$ et $n_3 = n_4 = 0$.

Solution: L'affinité chimique initiale s'écrit :

$$\Delta_r G_{ini} = \Delta_r G^o + R.T.\ln(Q_{ini}).$$

Le quotient de réaction initial s'écrit :

$$Q_{ini} = \frac{n_3^2.n_4^2.n_0}{n_1^4.n_2}.\frac{P^o}{P_{tot}} = \frac{n_3^2.n_4^2.n_0}{n_1^4.n_2}.$$

On a donc :
- Cas 1 : $Q_{ini,1} = 0,1875$,
- Cas 2 : $Q_{ini,2} = 96$,
- Cas 3 : $Q_{ini,3} = 0$.

L'enthalpie libre standard de réaction vaut à $T = 800$ K : $\Delta_r G^o = 13800$ J/mol.

On en déduit l'enthalpie libre de réaction initiale des 3 cas :
- Cas 1 : $Delta_r G_{ini,1} = -24934$ J/mol,
- Cas 2 : $Delta_r G_{ini,2} = +16558$ J/mol,
- Cas 3 : $Delta_r G_{ini,3} \to -\infty$.

5. En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.

Solution: Pour les mélanges 1 et 3, l'enthalpie libre de réaction initiale est négative. Il y a donc évolution dans le sens direct.

Pour le mélange 2, l'enthalpie libre de réaction initiale est positive. Il y a donc évolution dans le sens indirect.

6. Donner l'expression de la fraction molaire $x(O_2)$ du dioxygène en fonction de n_0, n_2 et de l'avancement ξ de la réaction.

Solution: Le tableau d'avancement est :

	4 HCl	O_2	2 H_2O	2 Cl_2
$t = 0$	n_1	n_2	n_3	n_4
t	$n_1 - 4.\xi$	$n_2 - \xi$	$n_3 + 2.\xi$	$n_4 + 2.\xi$

La fraction molaire en dioxygène s'exprime :

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n_{tot}} = \frac{n_2 - \xi}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - \xi} = \frac{n_2 - \xi}{n_0 - \xi}.$$

7. Etablir la relation donnant l'avancement ξ_{eq} de la réaction en fonction de K^o, $x(O_2)_{eq}$, P^o, P_{tot}, n_1 et $n_3 = n_4$ lorsque l'équilibre est atteint.

Solution: A l'équilibre :

$$K^o = \frac{(n_3 + 2.\xi_{eq})^2.(n_4 + 2.\xi_{eq})^2.(n_0 - \xi_{eq})}{(n_1 - 4.\xi_{eq})^4.(n_2 - \xi_{eq})}.\frac{P^o}{P_{tot}} = \frac{(n_3 + 2.\xi_{eq})^4}{(n_1 - 4.\xi_{eq})^4.x(O_2)_{eq}}\frac{P^o}{P_{tot}}.$$