Equilibres entre oxydes d'azote

On donne les capacités calorifiques molaires standard à pression constante des gaz suivants :

Gaz	NO	N_2	O_2
$C_{P,m}$ (J/K/mol)	29,9	27,9	30,0

1. On place dans une enceinte initialement vide de 10,0 L à la température fixée $T = 400$ K, une mole de $NO_{(g)}$ et une demi mole de $O_{2(g)}$. Il se produit alors la réaction en phase gazeuse :

$$NO + \frac{1}{2}\ O_2 = NO_2.$$

A l'équilibre, on mesure une pression de 4,20 bars. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à $T = 400$ K. On supposera les gaz comme parfaits.

Solution: Le tableau d'avancement de la réaction est :

	NO	$\frac{1}{2}\ O_2$	NO_2
$t = 0$	1	0,5	0
t	$1 - \xi$	$0,5 - 0,5.\xi$	ξ

La quantité totale de gaz vaut :

$$n_{tot} = 1,5 - 0,5.\xi.$$

La loi des gaz parfaits s'écrit :

$$P_{tot}.V = n_{tot}.R.T = (1,5 - 0,5.\xi).R.T.$$

L'avancement vaut donc :

$$\xi = 2.(1,5 - \frac{P_{tot}.V}{R.T}) = 0,474 \text{ mol.}$$

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = \frac{n(NO_2).n_{tot}^{1/2}}{n(NO).n(O_2)^{1/2}}.\frac{P^{o1/2}}{P_{tot}^{1/2}} = \frac{0,474.(1,5 - 0,5.0,474)^{1/2}}{(1 - 0,474).(0,5 - 0,5.0,474)^{1/2}}.\frac{1}{4,2^{1/2}}.$$

L'application numérique donne $K^o = 0,96$.

On enferme, à pression maintenue constante de 1 bar, une mole de $NO_{(g)}$, une demi-mole de $O_{2(g)}$ et 2 moles de diazote (gaz inerte) dans une enceinte initialement vide et supposée adiabatique. Les gaz sont initialement à 300 K. La température finale vaut 400 K.

2. Déterminer l'expression de K^o en fonction de l'avancement ξ.

Solution: A l'équilibre, la constante d'équilibre vaut toujours $K^o = 0,96$ car la température est la même (400 K).

La quantité totale de gaz va changer car on introduit deux moles de diazote. Elle vaut désormais $n_{tot} = 1,5 - 0,5.\xi + 2$. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = \frac{n(NO_2).n_{tot}^{1/2}}{n(NO).n(O_2)^{1/2}}.\frac{P^{o1/2}}{P_{tot}^{1/2}} = \frac{\xi.(3,5 - 0,5.\xi)^{1/2}}{(1-\xi).(0,5 - 0,5.\xi)^{1/2}}.$$

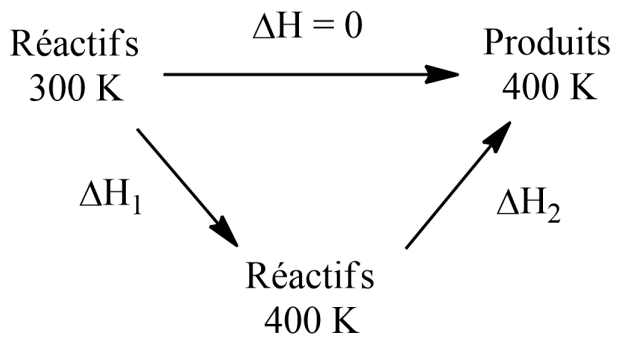
La résolution de l'équation de la question précédente nous donne la valeur de l'avancement à l'équilibre : $\xi_{eq} = 0,24$ mol.

3. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 400 K.

Solution: Les quantités de matière à l'équilibre sont :

- $n(N_2) = 2$ mol,
- $n(NO_2) = 0,24$ mol,
- $n(O_2) = 0,38$ mol,
- $n(NO) = 0,74$ mol.

On peut proposer le cycle suivant pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 400 K :



Les variations d'enthalpie s'expriment :
$\Delta H_1 = C_P.\Delta T = (2.C_{P,m}(N_2) + 1.C_{P,m}(NO) + \frac{1}{2}.C_{P,m}(O_2)).(400 - 300) = 10070$ J.
$\Delta H_2 = \Delta_r H^o.\xi = 0,24.\Delta_r H^o$.
On en déduit :

$$\Delta_r H^o = \frac{-10070}{0,24} = -42 \text{ kJ/mol}.$$

On appelle $K^o(T)$ la constante d'équilibre de la réaction :

$$2\ \mathrm{NO}_{2(g)} = \mathrm{N_2O}_{4(g)}.$$

On étudie un système fermé contenant $\mathrm{NO}_{2(g)}$ (constituant 1), $\mathrm{N_2O}_{4(g)}$ (constituant 2) et éventuellement de l'hélium (constituant 3).

4. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de la pression totale P et des quantités de matière à l'équilibre n_1, n_2 et n_3.

Solution: La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = \frac{P(N_2O_4).P^o}{P(NO_2)^2} = \frac{n_2.(n_1 + n_2 + n_3)}{n_1^2}.\frac{P^o}{P}.$$

5. Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de T, K^o et Q (quotient de réaction).

Solution: L'enthalpie libre de réaction s'écrit : $\Delta_r G = R.T.\ln\left(\frac{Q_r}{K^o}\right)$.

6. Montrer qu'une augmentation de pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens indirect.

Solution: Si la pression augmente, alors le quotient de réaction Q diminue et devient inférieur à K^o. Il y aura donc déplacement d'équilibre dans le sens direct.

7. On introduit de l'hélium à T et P constant. Déterminer le sens d'évolution.

Solution: En introduisant de l'hélium, le terme n_3 augmente, donc le quotient de réaction Q augmente et devient supérieur à K^o. Il y aura alors déplacement d'équilibre dans le sens indirect.