

## DS n° 3

## Sujet de préparation n° 5 — solution

## Les perchlorates (Centrale)

**Q 1.** Selon la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des constituants selon

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$

où  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques (positif pour un produit, négatif pour un réactif).

**Q 2.** On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{KClO}_3(\text{s})) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{KClO}_4(\text{s}))$$

avec  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  car  $\text{O}_2$  est dans son état standard de référence.

On a donc  $\Delta_r H^\circ = 35,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Comme  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est **endothermique**.

**Q 3.** D'après la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

**Q 4.** On en déduit par séparation des variables, dans l'approximation de Ellingham

$$\int_{K^\circ(T_1)}^{K^\circ(T)} d(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT'}{T'^2}$$

soit

$$\ln \left( \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

d'où

$$K^\circ(T) = K^\circ(T_1) \exp \left[ \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

**Q 5.** On calcule

$$K^\circ(T_0) = 6,43 \times 10^{-2} \times \exp \left[ \frac{35,1 \times 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{210} \right) \right]$$

soit  $K^\circ = 1,70 \times 10^{-4}$ .

**Q 6.** La constante d'équilibre ne dépend, pour une réaction donnée, que de la température. **Elle n'est donc pas influencée par les conditions de pression** qui règnent sur Mars.

**Q 7.** Le quotient de réaction s'écrit

$$Q_r = \frac{a(\text{KClO}_3(\text{s})) \sqrt{a(\text{O}_2(\text{g}))}}{a(\text{KClO}_4(\text{s}))}.$$

Pour les espèces solides, on a

$$a(\text{KClO}_3(\text{s})) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{KClO}_4(\text{s})) = 1.$$

Comme  $a(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$ , on obtient

$$Q_r = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}.$$

**Q 8.** À l'équilibre, on a  $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T_0)$ , d'où

$$P_{\text{O}_2,\text{éq}} = P^\circ (K^\circ(T_0))^2.$$

On calcule  $P_{\text{O}_2,\text{éq}} = 2,89 \times 10^{-8} \text{ bar} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .

**Q 9.** L'enthalpie libre de la réaction étudiée s'écrit

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ(T_0)} \right) = RT \ln \sqrt{\frac{P'_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2,\text{éq}}}} = \frac{RT}{2} \ln \left( \frac{P'_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2,\text{éq}}} \right)$$

Comme  $P'_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2,\text{éq}}$ , on a  $\Delta_r G > 0$ .

La réaction se produit dans le sens  $\leftarrow$ .