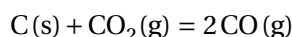


## TD de thermochimie n° 2

## Solution

## 1 — Réaction de Boudouard

Pour la réaction de Boudouard



on donne  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 120,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = 172,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. On a  $\Delta_r G(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Il faut déterminer  $\Delta_r S^\circ$  pour pouvoir calculer  $\Delta_r G^\circ(T)$  à une autre température. En particulier, à  $T = 298\text{ K}$ , on a

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298\text{ K})}{298} = 175,5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On a alors

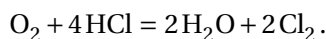
$$\Delta_r G^\circ(400\text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 400\Delta_r S^\circ = 172,5 - 400 \times 0,1755$$

soit  $\Delta_r G^\circ(400\text{ K}) = 102,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on peut donc prévoir que  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce que confirme le calcul précédent.

## 2 — Équilibre de Deacon

On peut régénérer le dichlore à partir du chlorure d'hydrogène selon la réaction en phase gazeuse



On donne  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = -114\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. On peut écrire

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) \\ &\quad - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) \end{aligned}$$

car  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  sont dans leur état standard de référence sous phase gazeuse dans les conditions données.

On en déduit

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = \frac{2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ}{4}$$

soit  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -92,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. À partir des grandeurs de formation, on peut calculer

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f G^\circ(\text{HCl})$$

soit  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = -76,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

À  $T = 298\text{ K}$  on a

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 298\Delta_r S^\circ$$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298\text{ K})}{298} = -124,8\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On en déduit, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -114 + 0,1248T.$$

## 3 — Formation du monoxyde de fer

L'enthalpie libre standard de réaction est fonction affine de la température, selon

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

On détermine la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (à la calculatrice), et on obtient

$$\Delta_r H^\circ = -263,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ = -64\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

► La réaction est exothermique.

► Le signe  $\Delta_r S^\circ < 0$  était prévisible, la réaction s'accompagnant de la diminution de la quantité de gaz.

## 4 — Dissociation du carbonate de calcium

Dans un récipient de 10 L, on introduit 20 g de calcaire  $\text{CaCO}_3$  à  $820^\circ\text{C}$ . Il se produit la réaction



On mesure une pression  $P = 0,2\text{ bar}$ . Le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait.

1. Pour les espèces solides, les activités sont

$$a(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{CaO(s)}) = 1.$$

Le  $\text{CO}_2$  étant seul gaz présent, sa pression partielle est égale à la pression totale  $P$ . On a donc

$$a(\text{CO}_2) = \frac{P}{P^\circ}.$$

On a  $n(\text{CO}_2) = \xi$ ; l'équation d'état du gaz parfait s'écrit alors

$$PV = \xi RT.$$

On en déduit

$$\xi = \frac{PV}{RT} = \frac{0,2 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times (820 + 273)}$$

soit  $\xi = 2,20 \times 10^{-2}\text{ mol}$ .

2. D'après la stœchiométrie de la réaction, il faut introduit  $n_0 = \xi$  moles de carbonate de calcium.

La masse molaire de  $\text{CaCO}_3$  est  $M = 100\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il faut donc introduire une masse  $m = \xi M$ , soit  $m = 2,2\text{ g}$ .

3. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on en déduit  $\Delta_r S^\circ > 0$ .

## 5 — Équilibre d'isomérisation

1. L'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques standard :

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A})$$

soit  $\Delta_r G^\circ = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. Pour un avancement  $\xi$ , partant d'une mole d'isobutane, on a

$$n(\text{A}) = 1 - \xi \quad \text{et} \quad n(\text{B}) = \xi.$$

La quantité totale de gaz étant de 1 mole tout au long de la réaction, les pressions partielles des espèces sont

$$P(\text{A}) = (1 - \xi)P \quad \text{et} \quad P(\text{B}) = \xi P.$$

L'enthalpie libre s'exprime en fonction des potentiels chimiques selon

$$G(T, P, \xi) = n(\text{A})\mu(\text{A}) + n(\text{B})\mu(\text{B}).$$

On a

$$\mu(\text{A}) = \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \left[ \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right]$$

et

$$\mu(\text{B}) = \mu^\circ(\text{B}) + RT \ln \left[ \frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

d'où

$$G(\xi) = \mu^\circ(\text{A}) + \xi(\mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A})) + (1 - \xi)RT \ln \left[ \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right] + \xi RT \ln \left[ \frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

3. L'enthalpie libre de réaction est donnée par

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) - RT \ln \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} - RT \frac{(1 - \xi)}{1 - \xi} + RT \ln \frac{\xi P}{P^\circ} + \xi \frac{RT}{\xi}$$

soit

$$\Delta_r G = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \left( \frac{\xi}{1 - \xi} \right).$$

L'équilibre est donné par  $\Delta_r G(\xi_{\text{eq}}) = 0$ , soit

$$\mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \frac{\xi_{\text{eq}}}{1 - \xi_{\text{eq}}} = 0.$$

On a donc

$$\frac{\xi_{\text{eq}}}{1 - \xi_{\text{eq}}} = \exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)$$

d'où

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{\exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)}{1 + \exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)}.$$

On calcule  $\xi_{\text{eq}} = 0,29$ .

On peut calculer la constante d'équilibre à partir de

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0.$$

À  $T = 298 \text{ K}$  on obtient  $K^\circ = 0,40$ .

## 6 — Fabrication du ciment

1. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2)$$

soit  $\Delta_r H^\circ = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r H^\circ > 0$  : la réaction est **endothermique**.

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3S_m^\circ(\text{CO}_2) - 3S_m^\circ(\text{CaCO}_3) - S_m^\circ(\text{SiO}_2)$$

soit  $\Delta_r S^\circ = 453,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui est prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

2. La masse molaire du calcaire est  $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Une tonne de calcaire correspond donc à  $n = \frac{10^6}{100}$  soit  $n = 10^4 \text{ mol}$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

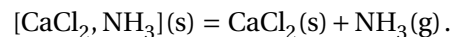
La quantité de calcaire en cours de réaction étant  $n - 3\xi$ , la fin de réaction correspond à  $\xi_f = n/3$ .

L'énergie nécessaire est donnée par  $\Delta H = Q_p = \xi_f \Delta_r H^\circ$ ,

soit  $Q_p = 1,4 \times 10^6 \text{ kJ}$ .

## 7 — Décomposition d'un complexe solide

On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide chlorure de calcium-ammoniac :



1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{eq}}(\text{CaCl}_2(\text{s})) \cdot a_{\text{eq}}(\text{NH}_3(\text{g}))}{a_{\text{eq}}([\text{CaCl}_2, \text{NH}_3](\text{s}))} = \frac{P_{\text{eq}}(\text{NH}_3)}{P^\circ}$$

soit  $K^\circ = \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ}$  car l'ammoniac est le seul gaz présent.

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ} \\ &= -RT \left[ A - \frac{B}{T} \right] = RB - RAT. \end{aligned}$$

En identifiant avec  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , on obtient

$$\Delta_r H^\circ = RB \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = RA,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 77,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

**2.a)** On cherche à savoir si l'équilibre peut-être réalisé à 500 K sous la pression  $P^\circ = 1$  bar.

À  $T = 500$  K, la pression est entièrement déterminée à l'équilibre et vaut

$$P_{\text{eq}} = P^\circ \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) = 1,86 \text{ bar}.$$

**L'équilibre ne peut donc pas être atteint** dans les conditions initiales données.

Comme  $Q_r = \frac{P}{P^\circ} = 1$  dans les conditions de l'expérience, on peut former

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = RT \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}}.$$

On a donc  $\Delta_r G < 0$  : la réaction évolue dans le sens de la décomposition du complexe, jusqu'à sa disparition.

Dans l'état final, on a donc 0,1 mol de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  et de  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

**2.b)** L'avancement final vaut  $\xi_f = n = 0,1$  mol. Le transfert thermique reçu par la système au cours de la réaction vaut donc  $Q = n\Delta_r H^\circ$ , soit  $Q = 7,79 \text{ kJ}$ .

## 8 — Étude d'un équilibre

1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{eq}}(\text{CuBr}(\text{s}))^2 \cdot a_{\text{eq}}(\text{Br}_2(\text{g}))}{a_{\text{eq}}(\text{CuBr}_2(\text{s}))^2} = \frac{P_{\text{eq}}(\text{Br}_2)}{P^\circ}$$

soit  $K^\circ = \frac{P}{P^\circ}$  car le dibrome est le seul gaz présent.

Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction de l'équilibre considéré. Commenter les résultats obtenus.

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P}{P^\circ} \\ &= -RT \left[ 2,5 - \frac{8008}{T} \right] = 8008R - 2,5RT. \end{aligned}$$

En identifiant avec  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , on obtient

$$\Delta_r H^\circ = 8008R \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 2,5R,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 66,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est **endothermique** car  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

Le signe  $\Delta_r S^\circ > 0$  était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

2. Calculons la pression à l'équilibre à  $T = 473$  K :

$$P = P^\circ \exp\left(2,5 - \frac{8008}{473}\right) = 5,4 \times 10^{-2} \text{ Pa}.$$

Soit  $n_0$  la quantité de  $\text{CuBr}_2$  introduite. À chaque instant, on a

$$n(\text{CuBr}_2) = n_0 - 2\xi; \quad n(\text{CuBr}) = 2\xi; \quad n(\text{Br}_2) = \xi.$$

À l'équilibre, l'équation d'état des gaz parfait permet d'écrire

$$PV = \xi_{\text{eq}} RT$$

d'où

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{PV}{RT} = \frac{5,4 \times 10^{-2} \times 10^{-3}}{8,41 \times 473} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol}.$$

On a donc

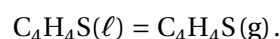
$$n(\text{CuBr}_2)_{\text{eq}} = 0,01 \text{ mol}, \quad n(\text{CuBr})_{\text{eq}} = 2,8 \times 10^{-8} \text{ mol},$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{eq}} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol}.$$

## 9 — Purification d'un coupe pétrolière

1. La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle se produit l'équilibre diphasé liquide-vapeur.

Considérons la transformation



Son enthalpie standard de réaction est

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell)) = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La constante d'équilibre a s'exprime en fonction des activités des constituants à l'équilibre, soit

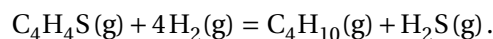
$$K^\circ = \frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}.$$

D'après la relation  $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$ , on en déduit

$$P_{\text{sat}} = P^\circ \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = 0,30 \text{ bar}.$$

La pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K vaut  $P_{\text{sat}} = 0,30 \text{ bar}$ .

2. On envisage l'élimination du thiophène par la réaction



**2.a)** On détermine

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g}))$$

$$\text{soit} \quad \Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même on obtient  $\Delta_r G^\circ = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

$$\text{On obtient} \quad K^\circ = 4,3 \times 10^{29}.$$

2.b) On utilise la relation de Van't Hoff :

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

d'où

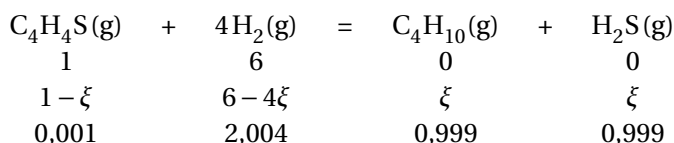
$$\ln K^\circ(T') - \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right).$$

On a donc

$$K^\circ(T') = K^\circ(T) \exp \left( -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right).$$

On calcule  $K^\circ(700 \text{ K}) = 8,8 \times 10^2$ .

2.c) Complétons le tableau d'avancement. L'équilibre cherché correspond à  $\xi_{\text{eq}} = 0,999 \text{ mol}$ .



La quantité totale de gaz dans l'état d'équilibre vaut  $n_g = 4,003 \text{ mol}$ .

L'activité d'une espèce gazeuse  $B_i$  s'écrit

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_g} \frac{P}{P^\circ}.$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{a(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot a(\text{H}_2\text{S})}{a(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot a(\text{H}_2)^4}$$

soit

$$K^\circ = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot n(\text{H}_2\text{S})}{n(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot n(\text{H}_2)^4} n_g^3 \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

$$= \frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \times (4,003)^3 \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3.$$

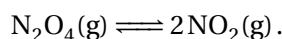
On en déduit

$$P = \frac{4,003}{10^{1/3}} \left( \frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \right)^{1/3} P^\circ.$$

On calcule  $P = 7,3 \text{ bar}$ .

## 10 — Dimérisation du dioxyde d'azote

On introduit dans un récipient de volume  $V = 1,0 \text{ L}$ , à la température  $T = 298 \text{ K}$ ,  $n_0 = 12,5 \text{ mmol}$  de tétraoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Un capteur de pression donne la pression totale  $P$  dans le récipient. Il se produit une dissociation partielle selon



1. Sachant que la pression finale  $P_f$  dans le récipient est égale à  $0,39 \text{ bar}$ , calculer l'avancement  $\xi$  de la réaction.

2. Déterminer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  à  $298 \text{ K}$ .

3. On désire déterminer  $\Delta_r H^\circ$  entre  $298 \text{ K}$  et  $348 \text{ K}$ . On suppose cette grandeur constante sur ce domaine de température.

Proposer une méthode utilisant le matériel suivant : récipient de volume  $V = 1 \text{ L}$ , thermostat réglable, thermomètre et capteur de pression.

On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 12 — Élimination du thiophène

1. On calcule  $\Delta_r H^\circ = -125,8 - 20,6 - 114,9$  soit  $\Delta_r H^\circ = -261,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  : la réaction est **exothermique**.

De même  $\Delta_r S^\circ = 205,8 + 310,1 - 278,7 - 4 \times 130,6$  soit  $\Delta_r S^\circ = -285,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 2 - 6 = -4 < 0$ , donc  $\Delta_r S^\circ < 0$  prévisible.

2. À  $298 \text{ K}$ , on calcule

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \times \Delta_r S^\circ = -176,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$ . Avec  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  on calcule  $K^\circ(298) = 8,0 \times 10^{30}$ .

3. La réaction étant exothermique, elle est **favorisée à basse température**.

On a  $\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$ , donc la réaction est **favorisée à haute pression**.

4. On a  $\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$ , d'où

$$T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT \ln K^\circ - \Delta_r S^\circ}.$$

Pour  $K^\circ = 12$ , on a

$$T = \frac{261,3 \times 10^3}{8,314 \times \ln 12 + 285,20},$$

soit  $T = 854 \text{ K}$ .

La réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée à cette température, mais la cinétique est meilleure.

5. À l'équilibre, on a

$$K^\circ = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} (n_{\text{H}_2})^4} \left( \frac{P}{n_{\text{gaz}} P^\circ} \right)^{-3}.$$

En notant  $x$  l'avancement, on a  $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = x$ ,  $n_{\text{H}_2\text{S}} = x$ ,  $n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} = 1 - x$ ,  $n_{\text{H}_2} = 6 - 4x$  et  $n_{\text{gaz}} = 7 - 3x$ , d'où

$$K^\circ = \frac{x^2 (7 - 3x)^3}{(6 - 4x)^4 (1 - x)} \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3.$$

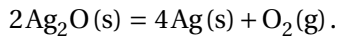
On a donc

$$P = (7 - 3x) \left( \frac{x^2}{(6 - 4x)^4 (1 - x) K^\circ} \right)^{1/3} P^\circ.$$

Avec  $x = 0,999$ , on calcule  $P = 6,9 \text{ bar}$ .

## 13 — Étude d'un équilibre

On considère l'équilibre



On mesure expérimentalement la pression (en bar) du système à différentes températures (en °C) :

$T$ (en °C)	25	98	173	302
$p$ (en bar)	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-2}$	0,554	20,5

- Établir l'expression de  $\Delta_r G^\circ(T)$  en commenter ses valeurs.
- Évaluer  $\Delta_f H^\circ$  de l'oxyde d'argent à 25 °C en commenter son signe.

Dans un récipient à 98 °C initialement vide, on introduit 0,01 mol d'oxyde d'argent.

- Donner la pression à l'équilibre et la quantité restante d'oxyde si le volume est fixé à 2 L.
- À la même température, on augmente le volume du récipient. Que se passe-t-il? Étudier et représenter  $P = f(V)$ .

Combien faudrait-il introduire d'oxygène pour limiter la décomposition de 0,01 mol d'oxyde dans un volume de 2 L à 98 °C à 2 %?

## 14 — Dismutation de FeO

- Les constituants étant tous solides, leurs activités valent  $a_i = 1$ . Le quotient réactionnel vaut donc  $Q_r = 1$ . On a donc

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = \Delta_r G^\circ(T).$$

- L'équilibre correspond à  $\Delta_r G(T_{\text{eq}}) = 0$ , soit

$$T_{\text{eq}} = 848,5 \text{ K}.$$

- Si  $T > T_{\text{eq}}$ , on a  $\Delta_r G(T) > 0$ , et l'équation se produit dans le sens  $\xleftarrow{2}$  de formation de l'oxyde ferreux. Si  $T < T_{\text{eq}}$ , on a  $\Delta_r G(T) < 0$ , et l'équation se produit dans le sens  $\xrightarrow{1}$  de consommation de l'oxyde ferreux jusqu'à sa disparition (rupture d'équilibre pour  $T \neq T_{\text{eq}}$ ). L'oxyde ferreux est donc stable pour  $T > T_{\text{eq}}$ .

## 15 — Équilibre de Boudouard

- L'équilibre correspond à

$$K^\circ(T) = \frac{a(\text{CO})_{\text{eq}}^2}{a(\text{CO}_2)_{\text{eq}}} = \frac{n_{\text{CO,eq}}^2}{n_{\text{CO}_2,\text{eq}}} \frac{P}{n_{\text{tot}} P^\circ}. \quad (1)$$

Imposer  $T$  fixe la valeur de  $K^\circ$ . On peut alors ensuite imposer la valeur de  $P$ ; la composition du système à l'équilibre sera alors déterminée par l'équation (1).

- On a initialement  $n_{\text{tot}} = 2,0$  mol.

On a donc comme  $P = P^\circ$  :

$$a(\text{CO}_2) = \frac{0,4}{2,0} \quad \text{et} \quad a(\text{CO}) = \frac{1,6}{2,0}$$

d'où

$$Q_r = \frac{(1,6/2,0)^2}{0,4/2,0} = 3,2.$$

On en déduit

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r \\ &= -4,2 \times 10^3 + 8,314 \times 1000 \times \ln(3,2) \end{aligned}$$

soit

$$\Delta_r G = 5,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r G > 0$  : le système n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens  $\xleftarrow{2}$ .

- On calcule

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4,2 \times 10^3}{8,314 \times 1000}\right)$$

soit  $K^\circ = 1,66$ .

- En notant  $\xi$  l'avancement de la réaction, on a

$$n(\text{CO}_2) = 0,4 - \xi; \quad n(\text{CO}) = 1,6 + 2\xi \quad \text{et} \quad n_{\text{tot}} = 2 + \xi.$$

L'équilibre correspond donc à

$$\frac{(1,6 + 2\xi)^2}{(0,4 - \xi)(2 + \xi)} = 3,2.$$

La résolution de cette équation du second degré mène à deux racines :

$$\xi_1 = -1,45 \quad \text{et} \quad \xi_2 = -0,15.$$

La première donne  $n(\text{CO}) < 0$  à l'équilibre, ce qui est impossible. On retient donc la solution  $\xi_{\text{eq}} = -0,15$  mol.

On a donc

$$n(\text{CO}_2, \text{eq}) = 0,55; \quad n(\text{CO}) = 1,3 \quad \text{et} \quad n_{\text{tot}} = 1,85.$$

On en déduit les pressions partielles

$$P(\text{CO}, \text{eq}) = 0,70 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2, \text{eq}) = 0,70 \text{ bar}$$

## 16 — Dimérisation du perchlorure de fer (III) d'où

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K^\circ(T).$$

1. Le quotient de réaction est donné par

$$Q_r = \frac{a(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}{a(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{P(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)P^\circ}{P(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}{n_{\text{tot}}} P \left( \frac{n_{\text{tot}}}{n(\text{FeCl}_3)P} \right)^2 P^\circ$$

soit comme  $n_{\text{tot}} = n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) + n(\text{FeCl}_3)$  :

$$Q_r = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)[n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) + n(\text{FeCl}_3)]}{n(\text{FeCl}_3)^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}.$$

2. Initialement, on calcule

$$Q_r = \frac{n_1 \times 2n_1}{n_1^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} = \frac{2P^\circ}{P_{\text{tot}}} = 1.$$

On a  $Q_r \neq K^\circ(T_2)$  : **le système n'est pas à l'équilibre.**

Comme  $Q_r < K^\circ(T_2)$ , on a  $\Delta_r G < 0$  : le système évolue spontanément dans le sens direct  $\xrightarrow{1}$ .

3. La loi de Van't Hoff s'écrit

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

d'où

$$\int_{K^\circ(T_1)}^{K^\circ(T_2)} d(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

On en déduit

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln(K^\circ(T_2)/K^\circ(T_1))}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8,314 \times \frac{\ln(20,8/175)}{\frac{1}{650} - \frac{1}{750}}$$

soit  $\Delta_r H^\circ = -86,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  : la réaction est **exothermique**.

4. La réaction s'accompagnant d'une diminution de la quantité de gaz, on prévoit  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

On a

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

En prenant  $T_2$  et  $K^\circ(T_2)$ , on calcule

$$\Delta_r S^\circ = \frac{-86,3 \times 10^3}{750} + 8,314 \ln(20,8)$$

soit  $\Delta_r S^\circ = -89,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a bien  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

5. La réaction étant exothermique, une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens indirect (endothermique)  $\xleftarrow{2}$ .

6. On complète le tableau d'avancement, en notant la composition à l'équilibre à l'aide du taux de dimérisation.

$2\text{FeCl}_3$	$=$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	$n_{\text{tot}}$
$n$		$0$	$n$
$n - 2\xi$		$\xi$	$n - \xi$
$n(1 - 2\alpha)$		$n\alpha$	$n(1 - \alpha)$

À l'équilibre on a

$$K^\circ(T_2) = \frac{n\alpha \cdot n(1 - \alpha)}{n^2(1 - 2\alpha)^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}$$

soit comme  $P_{\text{tot}} = 2P^\circ$

$$K^\circ(T_2) = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{(1 - 2\alpha)^2}.$$

Il s'agit de résoudre l'équation du second degré

$$[8K^\circ(T_2) + 1]\alpha^2 - [8K^\circ(T_2) + 1]\alpha + 2K^\circ(T_2) = 0$$

soit

$$167,4\alpha^2 - 167,4\alpha + 41,6 = 0.$$

Cette équation admet deux racines :

$$\alpha = 0,461 \quad \text{et} \quad \alpha = 0,539.$$

La quantité de  $\text{FeCl}_3$  restant devant être positive, il faut  $\alpha < 0,5$ .

La solution à retenir est  $\alpha = 0,461$ .