TD de thermochimie n° 2 — Solution

1 — Réaction de Boudouard

Pour la réaction de Boudouard

$$C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$$

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 $T = 298$ 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 $\boxed{\Delta_r G^\circ(400\text{ K}) = 102{,}3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

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

$$O_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

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

1. On peut écrire

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(H_2O) + 2\Delta_f H^\circ(Cl_2) - \Delta_f H^\circ(O_2)\\ &\quad - 4\Delta_f H^\circ(HCl) = 2\Delta_f H^\circ(H_2O) - 4\Delta_f H^\circ(HCl)\end{aligned}$$

car O_2 et Cl_2 sont dans leur état standard de référence sous phase gazeuse dans les conditions données.
On en déduit

$$\Delta_f H^\circ(HCl) = \frac{2\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_r H^\circ}{4}$$

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

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

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 2\Delta_f G^\circ(H_2O) - 4\Delta_f G^\circ(HCl)$$

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

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

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

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

et

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

- 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 $CaCO_3$ à 820 °C. Il se produit la réaction

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g).$$

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

1. Pour les espèces solides, les activités sont

$$\boxed{a(CaCO_3(s)) = 1} \quad \text{et} \quad \boxed{a(CaO(s)) = 1}.$$

Le CO_2 étant seul gaz présent, sa pression partielle est égale à la pression totale P. On a donc

$$\boxed{a(CO_2) = \frac{P}{P^\circ}}.$$

On a $n(CO_2) = \xi$; 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 $\boxed{\xi = 2{,}20 \times 10^{-2}\text{ mol}}$.

2. D'après la stœchiométrie de la réaction, il faut introduit $n_0 = \xi$ moles de carbonate de calcium.
La masse molaire de $CaCO_3$ est $M = 100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il faut donc introduire une masse $m = \xi M$, soit $\boxed{m = 2{,}2\text{ g}}$.

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

5 — Équilibre d'isomérisation

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

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

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

2. Pour un avancement ξ, partant d'une mole d'isobutane, on a

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

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

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

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

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

On a

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

et

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

d'où

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

3. L'enthalpie libre de réaction est donnée par

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

soit

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

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

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

On a donc

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

d'où

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

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

On peut calculer la constante d'équilibre à partir de

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

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

6 — Fabrication du ciment

1. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{Ca_3SiO_5}) + 3\Delta_f H^\circ(\mathrm{CO_2}) - 3\Delta_f H^\circ(\mathrm{CaCO_3}) - \Delta_f H^\circ(\mathrm{SiO_2})$$

soit $\boxed{\Delta_f H^\circ = 419\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$.

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

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\mathrm{Ca_3SiO_5}) + 3S^\circ_m(\mathrm{CO_2}) - 3S^\circ_m(\mathrm{CaCO_3}) - S^\circ_m(\mathrm{SiO_2})$$

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

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 $M = 100\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Une tonne de calcaire correspond donc à $n = \frac{10^6}{100}$ soit $n = 10^4$ mol de $\mathrm{CaCO_3(s)}$.

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 $\boxed{Q_p = 1{,}4\times 10^6\ \mathrm{kJ}}$.

7 — Décomposition d'un complexe solide

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

$$[\mathrm{CaCl_2, NH_3}](\mathrm{s}) = \mathrm{CaCl_2(s)} + \mathrm{NH_3(g)}\,.$$

1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\mathrm{CaCl_2(s)})\cdot a_{\text{éq}}(\mathrm{NH_3(g)})}{a_{\text{éq}}([\mathrm{CaCl_2,NH_3}](\mathrm{s}))} = \frac{P_{\text{éq}}(\mathrm{NH_3})}{P^\circ}$$

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

Par définition de la constante d'équilibre, on a

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

En identifient 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

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

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

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

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

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

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

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 $CaCl_2$(s) et de NH_3(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 $\boxed{Q = 7{,}79 \text{ kJ}}$.

---

8 — Étude d'un équilibre

1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

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

soit $K^\circ = \dfrac{P}{P^\circ}$ 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 identifient 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

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

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 $CuBr_2$ 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

$$PV = \xi_{\text{éq}} RT$$

d'où

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

On a donc
$\boxed{n(\text{CuBr}_2)_{\text{éq}} = 0{,}01 \text{ mol}}$, $\boxed{n(\text{CuBr})_{\text{éq}} = 2{,}8 \times 10^{-8} \text{ mol}}$, $\boxed{n(\text{Br}_2)_{\text{éq}} = 1{,}4 \times 10^{-8} \text{ mol}}$.

---

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

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell) = \text{C}_4\text{H}_4\text{S(g)}.$$

Son enthalpie standard de réaction est

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

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 $\boxed{P_{\text{sat}} = 0{,}30 \text{ bar}}$.

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

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{S(g)} + 4\,\text{H}_2\text{(g)} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}.$$

2.a) On détermine

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

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

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

La constante d'équilibre est donnée par

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

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

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

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

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 $\boxed{K^\circ(700\ \mathrm{K}) = 8{,}8\times 10^2}$.

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

$C_4H_4S(g)$	+	$4H_2(g)$	=	$C_4H_{10}(g)$	+	$H_2S(g)$
1		6		0		0
$1-\xi$		$6-4\xi$		ξ		ξ
0,001		2,004		0,999		0,999

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

$$K^\circ = \frac{a(C_4H_{10})\cdot a(H_2S)}{a(C_4H_4S)\cdot a(H_2)^4}$$

soit

$$K^\circ = \frac{n(C_4H_{10})\cdot n(H_2S)}{n(C_4H_4S)\cdot n(H_2)^4}n_g^3\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^3 = \frac{0{,}999\times 0{,}999}{0{,}001\times(2{,}004)^4}\times(4{,}003)^3\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^3.$$

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

10 — Dimérisation du dioxyde d'azote

On introduit dans un récipient de volume $V = 1{,}0$ L, à la température $T = 298$ K, $n_0 = 12{,}5$ mmol de tétraoxyde d'azote N_2O_4. Un capteur de pression donne la pression totale P dans le récipient. Il se produit une dissociation partielle selon

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g).$$

1. Sachant que la pression finale P_f dans le récipient est égale à 0,39 bar;, calculer l'avancement ξ de la réaction.

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

3. On désire déterminer $\Delta_r H^\circ$ entre 298 K et 348 K. On suppose cette grandeur constante sur ce domaine de température.
Proposer une méthode utilisant le matériel suivant : récipient de volume $V = 1$ L, thermostat réglable, thermomètre et capteur de pression.

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

12 — Élimination du thiophène

1. On calcule $\Delta_r H^\circ = -125{,}8 - 20{,}6 - 114{,}9$ soit $\boxed{\Delta_r H^\circ = -261{,}30\ \mathrm{kJ\cdot mol{-}1}}$.
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 $\boxed{\Delta_r S^\circ = -285{,}20\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}$.
On a $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 2 - 6 = -4 < 0$, donc $\Delta_r S^\circ < 0$ prévisible.

2. À 298 K, on calcule

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

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

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 $\boxed{T = 854\ \mathrm{K}}$.
La réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée à cette température, mais la cinétique est meilleure.

5. À l'équilibre, on a

$$K^\circ = \frac{n_{C_4H_{10}}n_{H_2S}}{n_{C_4H_4S}(n_{H_2})^4}\left(\frac{P}{n_{\text{gaz}}P^\circ}\right)^{-3}.$$

En notant x l'avancement, on a $n_{C_4H_{10}} = x$, $n_{H_2S} = x$, $n_{C_4H_4S} = 1-x$, $n_{H_2} = 6-4x$ 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 $\boxed{P = 6{,}9\ \text{bar}}$.

13 — Étude d'un équilibre

On considère l'équilibre

$$2\,Ag_2O\,(s) = 4\,Ag\,(s) + O_2\,(g)\,.$$

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

T (en °C)	25	98	173	302
p (en bar)	$1{,}9\times10^{-4}$	$2{,}35\times10^{-2}$	0,554	20,5

1. Établir l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ en commenter ses valeurs.

2. 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.

3. Donner la pression à l'équilibre et la quantité restante d'oxyde si le volume est fixé à 2 L.

4. 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

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

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

2. L'équilibre correspond à $\Delta_r G(T_{éq}) = 0$, soit

$$\boxed{T_{éq} = 848{,}5\ \mathrm{K}}\,.$$

3. Si $T > T_{éq}$, on a $\Delta_r G(T) > 0$, et l'équation se produit dans le sens $\xleftarrow{2}$ de formation de l'oxyde ferreux.
Si $T < T_{éq}$, 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 $T \neq T_{éq}$).
L'oxyde ferreux est donc stable pour $T > T_{éq}$.

15 — Équilibre de Boudouard

1. L'équilibre correspond à

$$K^\circ(T) = \frac{a(CO)^2_{éq}}{a(CO_2)_{éq}} = \frac{n^2_{CO,éq}}{n_{CO_2,éq}}\,\frac{P}{n_{tot}P^\circ}\,. \qquad (1)$$

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

2. On a initialement $n_{tot} = 2{,}0$ mol.
On a donc comme $P = P^\circ$:

$$a(CO_2) = \frac{0{,}4}{2{,}0} \quad \text{et} \quad a(CO) = \frac{1{,}6}{2{,}0}$$

d'où

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

On en déduit

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT\ln Q_r$$
$$= -4{,}2\times10^3 + 8{,}314\times1000\times\ln(3{,}2)$$

soit

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

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

3. On calcule

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4{,}2\times10^3}{8{,}314\times1000}\right)$$

soit $\boxed{K^\circ = 1{,}66}$.

4. En notant ξ l'avancement de la réaction, on a

$$n(CO_2) = 0{,}4 - \xi\,; \quad n(CO) = 1{,}6 + 2\xi \quad \text{et} \quad n_{tot} = 2 + \xi\,.$$

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

$$n(CO_2, éq) = 0{,}55\,; \quad n(CO) = 1{,}3 \quad \text{et} \quad n_{tot} = 1{,}85\,.$$

On en déduit les pressions partielles

$$\boxed{P(CO, éq) = 0{,}70\ \mathrm{bar}} \quad \text{et} \quad \boxed{P(CO_2, éq) = 0{,}70\ \mathrm{bar}}$$

16 — Dimérisation du perchlorure de fer (III)

1. Le quotient de réaction est donné par

$$Q_r = \frac{a(Fe_2Cl_6)}{a(FeCl_3)^2} = \frac{P(Fe_2Cl_6)P^\circ}{P(FeCl_3)^2} = \frac{n(Fe_2Cl_6)}{n_{tot}} P \left(\frac{n_{tot}}{n(FeCl_3)P}\right)^2 P^\circ$$

soit comme $n_{tot} = n(Fe_2Cl_6) + n(FeCl)$:

$$\boxed{Q_r = \frac{n(Fe_2Cl_6)[n(Fe_2Cl_6) + n(FeCl)]}{n(FeCl_3)^2} \frac{P^\circ}{P_{tot}}}.$$

2. Initialement, on calcule

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

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 $\boxed{\Delta_r H^\circ = -86{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.
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 prévoir $\Delta_r S^\circ < 0$.
On a

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

d'où

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

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

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

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

$2\,FeCl_3$	$=$	Fe_2Cl_6	n_{tot}
n		0	n
$n - 2\xi$		ξ	$n - \xi$
$n(1 - 2\alpha)$		$n\alpha$	$n(1 - \alpha)$

À l'équilibre on a

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

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

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

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 $FeCl_3$ restant devant être positive, il faut $\alpha < 0{,}0$.
La solution à retenir est $\boxed{\alpha = 0{,}461}$.