

Corr. 1 Calcul d'une enthalpie libre standard

On commence par calculer

$$\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = 188,7 - 130,6 - \frac{1}{2} 205 = -44,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ce qui donne, puisque $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$,

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = -228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans l'approximation d'ELLINGHAM, on écrit

$$\Delta_r G^0(1000 \text{ K}) \simeq \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - 1000 \Delta_r S^0(298 \text{ K})$$

d'où

$$\Delta_r G^0(1000 \text{ K}) = -197,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On va maintenant faire un calcul plus précis de $\Delta_r H^0(1000 \text{ K})$ et de $\Delta_r S^0(1000 \text{ K})$, en ne faisant plus l'hypothèse que $\Delta_r C_p^0 = 0$, mais que $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température. Ainsi

$$\Delta_r C_p^0 = \Delta_r C_p^0(298 \text{ K}) = -10,8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{puis } \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT'$$

$$\text{d'où } \Delta_r H^0(T) = -238,6 - 10,8 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\text{Aussi } \Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \frac{dT'}{T'}$$

$$\text{d'où } \Delta_r S^0(T) = (17,1 - 10,8 \ln T) 10^{-3} \quad (\text{kJ.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Il ne reste donc qu'à écrire que

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

donc

$$\Delta_r G^0(1000 \text{ K}) = -191,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque: On voit que l'approximation d'ELLINGHAM donne un résultat correct à 3% près, ce qui justifie l'utilisation de cette approximation.

Corr. 2 De l'enthalpie libre à l'enthalpie et à l'entropie

1. On pose $T_a = 300 \text{ K}$ et $T_b = 800 \text{ K}$. Il suffit ensuite d'écrire ($i = 1, 2$)

$$\Delta_r G_i^0(T_a) = \Delta_r H_i^0 - T_a \Delta_r S_i^0$$

et

$$\Delta_r G_i^0(T_b) = \Delta_r H_i^0 - T_b \Delta_r S_i^0$$

et de résoudre le système 2×2 obtenu, ce qui donne

$$\Delta_r H_i^0 = \frac{T_b \Delta_r G_i^0(T_a) - T_a \Delta_r G_i^0(T_b)}{T_b - T_a}$$

et

$$\Delta_r S_i^0 = \frac{\Delta_r G_i^0(T_a) - \Delta_r G_i^0(T_b)}{T_b - T_a}$$

Enfin

$$\Delta_r G_i^0(T) = \Delta_r H_i^0 - T \Delta_r S_i^0$$

Les applications numériques sont les suivantes :

$$\Delta_r H_1^0 = -342 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^0 = -140 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^0 = -314 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

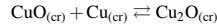
$$\Delta_r S_2^0 = -180 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les deux réactions sont exothermiques et le signe des entropies standard de réaction est cohérent avec la diminution de la quantité de matière gazeuse (diminution du désordre).

Remarque: On peut trouver l'enthalpie et l'entropie standard de réaction différemment, en intégrant la formule de GIBBS-

HELMOLTZ et la formule $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0$. Mais c'est un peu plus bourrin !

2. La réaction de médiamutation (ou de rétrodismutation) considérée est



Puisqu'il s'agit de la combinaison $[(1) - (2)]/2$, la loi de Hess donne

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0}{2} = -14 - 0,020 T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

3. Puisque $(4) = 2 \times (2) - (1)$, la loi de Hess conduit à

$$\Delta_r G_4^0 = 2\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0 = -286 + 0,220 T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

Corr. 3 Changement d'état du thiophène

1. Le dihydrogène est un corps simple dans son état standard de référence s'il est à l'état gazeux, ce qui explique les valeurs nulles dans le tableau de l'énoncé.

2. Pour la vaporisation d'une mole de thiophène (noté th),

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0(th_{\text{(g)}}) - \Delta_r H^0(th_{\text{(l)}}) = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0(th_{\text{(g)}}) - \Delta_r G^0(th_{\text{(l)}}) = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Les potentiels chimiques du thiophène gazeux (supposé gaz parfait) et du thiophène liquide (incompressible) sont

$$\mu(th_{\text{(g)}}) = \mu^0(th_{\text{(g)}}) + RT \ln \frac{p^*(th)}{p^0}$$

et

$$\mu(th_{\text{(l)}}) \simeq \mu^0(th_{\text{(l)}})$$

À l'équilibre des phases, ces potentiels chimiques sont égaux. On en déduit

$$p^*(th) = p^0 \exp \left(\frac{\mu^0(th_{\text{(l)}}) - \mu^0(th_{\text{(g)}})}{RT} \right)$$

soit

$$p^*(th) = p^0 \exp \left(\frac{-\Delta_{\text{vap}} G^0(th)}{RT} \right) = 0,3 \text{ bar}$$

4. L'entropie standard absolue du thiophène gaz vérifie

$$S_m^0(th_{\text{(g)}}) = S_m^0(th_{\text{(l)}}) + \Delta_{\text{vap}} S^0(th)$$

d'où

$$S_m^0(th_{\text{(g)}}) = S_m^0(th_{\text{(l)}}) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0(th) - \Delta_{\text{vap}} G^0(th)}{T}$$

Ainsi,

$$S_m^0(th_{\text{(g)}}) = 294 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On vérifie bien que le gaz est plus désordonné que le liquide...

5. Il s'agit de calculs élémentaires qui donnent

$$\Delta_r H^0 = -265 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{exothermique})$$

$$\Delta_r G^0 = -169 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -322 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur négative est en accord avec la diminution que la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction (le désordre diminue).

6. On écrit simplement la définition

$$\Delta_r S^0 = S_m^0(\text{H}_2\text{S}) + S_m^0(\text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})})$$

$$-4S_m^0(\text{H}_{2(\text{g})}) - S_m^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(\text{g})})$$

ce qui fournit

$$S_m^0(\text{H}_2\text{S}) = 182 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut noter que cette valeur, est vraisemblable, puisque proche de la valeur typique $S_m^0(\text{gaz}) \sim 200 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corr. 4 Isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène

1. Puisque $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$, on trouve

$$\Delta_r G^0 = 3,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Les pressions partielles des conformations E et Z du but-2-ène sont

$$p(\text{E}) = (1 - \xi) p^0 \quad \text{et} \quad p(\text{Z}) = \xi p^0$$

On en déduit l'expression de l'enthalpie libre via le résultat du théorème d'Euler :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = (1 - \xi) \mu(\text{E}) + \xi \mu(\text{Z})$$

$$\text{ie } G = (1 - \xi) \mu^0(\text{E}) + (1 - \xi) RT \ln(1 - \xi) + \xi \mu^0(\text{Z}) + \xi RT \ln \xi$$

Par conséquent,

$$G = \mu^0(\text{E}) + \xi \Delta_r G^0 + RT [(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi]$$

Force est de constater, comme l'a dit en cours votre professeur en insistant, que

$$G \neq \xi \Delta_r G^0 \quad \text{ou} \quad \Delta G \neq \xi \Delta_r G^0$$

3. On a $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ par définition, d'où

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{1 - \xi}$$

La valeur de ξ qui annule $\Delta_r G$ correspond à l'avancement qui donne l'équilibre (car G est le potentiel thermodynamique ici). Cette valeur vaut

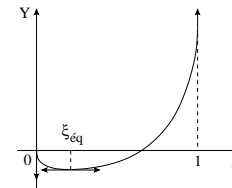
$$\xi_{\text{eq}} = 0,224 \text{ mol}$$

4. On représente en fonction de ξ la fonction

$$Y = G - \mu^0(\text{E}) = \xi \Delta_r G^0 + RT [(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi]$$

La pente de cette courbe correspond à $\Delta_r G$, d'où les remarques particulières suivantes :

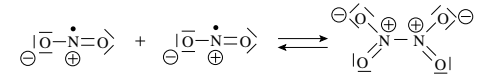
- pour $\xi = 0$, $Y = 0$ et $\Delta_r G \rightarrow -\infty$;
- pour $\xi = 1$, $Y = \Delta_r G^0$ et $\Delta_r G \rightarrow +\infty$.



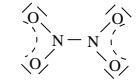
La situation d'équilibre correspond au minimum du potentiel thermodynamique G (ou Y) vers lequel le système hors-équilibre doit évoluer.

Corr. 5 Densité d'un mélange gazeux d'oxydes d'azote

1. La réaction de dimérisation, écrite avec des formules de Lewis, est la suivante :



Les radicaux s'associent pour former un dimère stabilisé par résonance entre plusieurs formes mésorèmes que l'on peut globaliser par la formul suivante (HP ; montre la délocalisation de deux électrons pour chaque côté de la molécule) :



2. On a, en termes de quantités de matière,

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ NO}_2 & = & \text{N}_2\text{O}_4 \\ n_{r=0} & 0 & n_0 \\ n_{\text{eq}} & 2n_0 \alpha & n_0 (1 - \alpha) \end{array}$$

La densité par rapport à l'air du mélange gazeux à l'équilibre est donc

$$d = \frac{\overline{M}}{M_{\text{air}}} = \frac{1}{M_{\text{air}}} \frac{n_{\text{NO}_2} M_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$d = \frac{1}{M_{\text{air}}} \frac{2n_0 \alpha M_{\text{NO}_2} + n_0 (1 - \alpha) M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_0 (1 - \alpha)} = \frac{1}{M_{\text{air}}} \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1 + \alpha}$$

d'où

$$\alpha = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{M_{\text{air}} d} - 1 \simeq 0,284$$

3. La constante d'équilibre est

$$K^0 = \frac{1 - \alpha^2}{4 \alpha^2} \frac{p^0}{p} = 2,85$$

Corr. 6 Synthèse de l'ammoniac

1. D'après les données de l'énoncé (et la connaissance des formules du cours...), on trouve

$$\Delta_r H^0 = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = -198,7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{400 \text{ K}}^0 = -12,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_{400 \text{ K}}^0 = 45,6$$

On note donc que la réaction est exothermique et que le désordre diminue (cohérent avec $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2$). De plus, à 400 K, la réaction n'est pas totale.

2.a. En termes de quantités de matière,

$$\begin{array}{ccccccc} \text{N}_{2(\text{g})} & + & 3 \text{ H}_{2(\text{g})} & = & 2 \text{ NH}_{3(\text{g})} \\ n_{r=0} & n & 3n & 0 & n_{\text{gaz}} = 4n \\ n_{\text{eq}} & n(1 - \alpha) & 3n(1 - \alpha) & 2n\alpha & n_{\text{gaz}} = 2n(2 - \alpha) \end{array}$$

Lors du mélange des gaz, *mais juste avant réaction* ($t = 0$), on a

$$p_{\text{tot}} = \frac{4nRT}{V_{\text{tot}}} = 2,0 \text{ bar}$$

donc

$$\frac{RT}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,5 p^0}{n}$$

Les pressions partielles des réactifs à $t = 0$ sont alors (en indiquant) :

$$p_i = 0,5 \frac{n_i}{n} p^0$$

Alors, on obtient pour l'équilibre $p_{\text{N}_2,eq} = 0,5(1 - \alpha) p^0$, $p_{\text{H}_2,eq} = 1,5(1 - \alpha) p^0$ et $p_{\text{NH}_3,eq} = \alpha p^0$. On remplace ces expressions dans celle de la constante d'équilibre, d'où

$$K^0 = \frac{\alpha^2}{0,5(1,5)^3(1-\alpha)^4}$$

Par conséquent, le degré d'avancement vaut

$$\alpha = 0,715$$

2.b. L'avancement de la réaction est $\xi = n\alpha$ où $n = \frac{p_{N_2,t=0}V}{RT} = 3.10^{-2}$ mol. Ainsi,

$$\xi = 2,15.10^{-2} \text{ mol}$$

2.c. Les applications numériques conduisent à

$$p_{N_2,eq} = 0,143 \text{ bar}$$

$$p_{H_2,eq} = 0,428 \text{ bar}$$

et

$$p_{NH_3,eq} = 0,715 \text{ bar}$$

3. Cette question est un peu plus difficile. Il faut faire attention au piège classique que l'on peut éviter en notant que

$$\Delta G \neq \Delta_r G \xi \quad \text{ou} \quad \Delta G \neq \Delta_r G^0 \xi$$

Passer par là serait fatal (vu en cours)... Il vaut mieux utiliser l'expression de G avec les potentiels chimiques :

$$\Delta G = G_{eq} - G_{in} = \sum_i n_{i,eq} \mu_{i,eq} - \sum_i n_{i,in} \mu_{i,in}$$

$$\Delta G = n[(1-\alpha)\mu_{N_2,eq} + 3(1-\alpha)\mu_{H_2,eq} + 2\alpha\mu_{NH_3,eq} - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - 3RT \ln 3]$$

$$\Delta G = n[\mu_{N_2,eq} + 3\mu_{H_2,eq} + \alpha\Delta_r G_{eq} - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - 3RT \ln 3]$$

Or, $\Delta_r G_{eq} = 0$ (l'équilibre correspond au minimum du potentiel thermodynamique...), donc il reste

$$\Delta G = nRT \left[\ln \frac{1-\alpha}{2} + 3 \ln \frac{3(1-\alpha)}{2} - 3 \ln 3 \right]$$

d'où

$$\Delta G = 4nRT \ln \frac{1-\alpha}{2} = -778 \text{ J}$$

Corr. 7 Dissociation du bromure de cuivre (II)

1. La réaction proposée est bien une réaction d'oxydoréduction : l'élément cuivre est réduit (de +II à +I) et l'élément brome est oxydé (de -I à 0).

2. Puisque $K^0(T_i) = p(Br_2)/p^0$ et que, de plus, $\Delta_r G_i^0 = -RT_i \ln K^0(T_i)$, on obtient

$$\Delta_r G^0(T_1) = 18,72 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^0(T_2) = 1,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. En résolvant le système 2×2 fourni par ces deux équations (cf exercice "De l'enthalpie libre à l'enthalpie et à l'entropie"),

$$\Delta_r H^0 = \frac{T_2 \Delta_r G^0(T_1) - T_1 \Delta_r G^0(T_2)}{T_2 - T_1} = 94,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et} \quad \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r G^0(T_1) - \Delta_r G^0(T_2)}{T_2 - T_1} = 169 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La réaction est endothermique et le désordre augmente au cours de celle-ci (cohérent avec l'apparition du dibrome gaz).

4.a. On commence par calculer la constante d'équilibre à $T_0 = 500 \text{ K}$: $\Delta_r G^0(T_0) = -RT_0 \ln K^0(T_0) = \Delta_r H^0 - T_0 \Delta_r S^0 = 10,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui donne $K^0(T_0) = 8,45.10^{-2}$

et une pression à l'équilibre $p_{eq}(Br_2) = 8,45.10^{-2} \text{ bar}$. Ceci entraîne que

$$n(Br_2) = \frac{p_{eq}(Br_2)V}{RT} = 2,03.10^{-2} \text{ mol}$$

On en déduit, par bilan de matière sur la réaction étudiée, pour l'équilibre :

$$n(CuBr) = 4,06.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(CuBr_2) = 0,459 \text{ mol}$$

4.b. Si la totalité de $CuBr_2$ disparaît, $n(Br_2) = 0,250 \text{ mol}$, donc

$$V = \frac{n(Br_2)RT}{p_{eq}(Br_2)} = 123 \text{ L}$$

(en se plaçant à la limite de disparition).

5. L'enthalpie libre de réaction du système proposé est

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0} \quad \text{où} \quad Q = \frac{p(Br_2)}{p^0} = 0,416$$

Alors,

$$\Delta_r G = 6,62 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

D'après le signe de l'enthalpie libre de réaction, l'évolution du système initial doit se faire dans le sens indirect de la réaction de dissociation de $CuBr_2$.

Remarque: Si on avait trouvé $\Delta_r G < 0$, il n'y aurait pas eu d'évolution car celle-ci devrait se faire dans le sens direct, mais il n'y a pas de bromure de cuivre (II) dans le récipient !

Corr. 8 Équilibre de DEACON

1. D'après $\Delta_r H^0(HCl) = [2\Delta_r H^0(H_2O) - \Delta_r H^0]/4$, on a

$$\Delta_r H^0(HCl) = -92,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Puisque $Q = \frac{n}{2} |\Delta_r H^0| = \frac{m}{2M} |\Delta_r H^0|$, on obtient

$$Q = 802,8 \text{ kJ}$$

3. L'enthalpie standard de réaction cherchée vérifie

$$\Delta_r H^0(700 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^{700} \Delta_r C_p dT$$

Alors,

$$\Delta_r H^0(700 \text{ K}) = -1176 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette enthalpie standard ne varie que de 3% sur l'intervalle de température considéré ; on peut la supposer constante.

4.a. On écrit simplement

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r G_i^0 = -76,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -124,8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.b. On a la relation

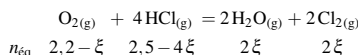
$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

d'où

$$a = 1,37.10^4 \text{ K}$$

$$b = -15,0$$

5.a. En termes d'avancement, on a



Or, on nous dit qu'il y a à la fin deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène, donc

$$2,2 - \xi = 2(2,5 - 4\xi)$$

d'où

$$\xi = 0,4 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad n_{Cl_2} = 0,8 \text{ mol}$$

5.b. La constante d'équilibre s'écrit, d'après ce qui précède :

$$K^0(T_1) = \frac{16\xi^4(4,7-\xi)}{(2,2-\xi)(2,5-4\xi)^4} \frac{p^0}{p}$$

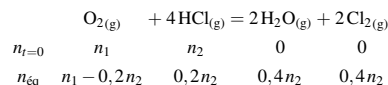
soit

$$K^0(T_1) = 1,49$$

puis

$$T_1 = \frac{a}{-b + \ln K^0(T_1)} = 890 \text{ K}$$

6.a. On peut traduire le taux de transformation de 80 % en chlorure d'hydrogène par le bilan suivant :



Alors,

$$\left(\frac{p(Cl_2)}{p(HCl)} \right)_{eq} = \frac{0,4n_2}{0,2n_2} = 2$$

6.b. Nécessairement, on a les relations à l'équilibre

$$p(H_2O) = p(Cl_2) \quad \text{et} \quad p(Cl_2) = 2p(HCl)$$

Alors,

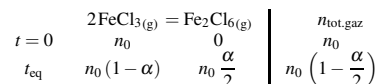
$$K^0 = \frac{p(H_2O)^2 p(Cl_2)^2}{p(O_2) p(HCl)^4} p^0 = \frac{16}{p(O_2)}$$

Ainsi,

$$p(O_2) = 0,63 \text{ bar}$$

Corr. 9 Dimérisation du chlorure de fer (III)

Les fractions dimérisées permettent de déterminer les constantes d'équilibre aux deux températures et d'en déduire, par la relation de Van't Hoff intégrée entre ces deux températures, l'enthalpie standard de la réaction. Pour que ce calcul soit faisable, l'enthalpie standard doit être supposée constante, ce qui est une approximation correcte dans l'intervalle de température considéré.



La constante d'équilibre est

$$K^0(T) = \frac{p(Fe_2Cl_6)}{p(FeCl_3)^2} p^0$$

soit

$$K^0(T) = \frac{\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) p^0}{(1-\alpha)^2 p}$$

d'où

$$K^0(T) = \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \frac{p^0}{p}$$

Alors $K^0(720 \text{ K}) = 1,102$ et $K^0(790 \text{ K}) = 0,528$

$$\text{donc} \quad \Delta_r H^0 = R \frac{\ln K^0(790 \text{ K}) - \ln K^0(720 \text{ K})}{\frac{1}{720} - \frac{1}{790}}$$

Ainsi,

$$\Delta_r H^0 = -49,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction à pression constante est par conséquent exothermique. Ensuite,

$$\ln K^0(T_2) = \ln K^0(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

permet d'obtenir la température d'inversion T_i telle que $K^0(T_i) = 1$. On calcule

$$T_i = 728 \text{ K}$$

Pour une température inférieure à T_i , Fe_2Cl_6 prédomine ; sinon, c'est $FeCl_3$ qui prédomine (à température élevée, le système est effectivement plus désordonné).

Corr. 10 Combustion du monoxyde de carbone

Voici quelques éléments succints de réponse.

1. Pour la combustion sous une pression constante, avec adiabaticité,

$$\Delta_r H^0_{comb} + \int_{298}^T C_{p,m,après comb} dT' = 0$$

Or,

$$\Delta_r H^0_{comb} = -283,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$C_{p,m,après comb} = C_p^0(CO_2) + 2C_p^0(N_2)$$

donc on en déduit après calcul

$$T_f = 3267 \text{ K}$$

2.a. On sait que

$$K^0(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)}{RT} \right]$$

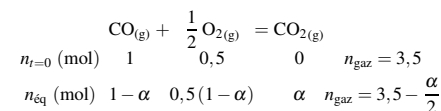
L'expression proposée par l'énoncé suggère que

$$\Delta_r S^0(T) = -10,4 \times 8,31 = -86,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et $\Delta_r H^0(T) = -34040 \times 8,31/1000 = -283 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La valeur de $\Delta_r H^0(T)$ est celle que l'on peut calculer avec les données et la loi de Hess. Il est de plus heureux de constater que la réaction de combustion est exothermique. Lors de celle-ci, le désordre diminue car $\Delta_r S^0(T) < 0$ (cf diminution de la quantité de matière gazeuse !). On vérifie aussi que $\Delta_r S^0(T) \simeq -\frac{1}{2}200 = -100 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc l'expression fournie par l'énoncé est cohérente.

2.b. En termes de quantités de matière,



(avez-vous pensé aux deux moles de $N_{2(g)}$ dans n_{gaz} ?).

On en déduit l'expression de la constante de réaction

$$K^0(T) = \frac{p(CO_2) p^{0/2}}{p(CO) p(O_2)^{1/2}} = \frac{\alpha \sqrt{7-\alpha}}{(1-\alpha)^{3/2}} \left(\frac{p^0}{p} \right)^{1/2}$$

2.c. D'après l'expression de $K^0(T)$, on tire

$$T_f = \frac{b}{-a + \ln K^0} = f_1(\alpha)$$

en se servant de la question précédente. Pour $\alpha = 0,80$, on calcule $K^0 = 22,27$, d'où

$$T_f \simeq 2520 \text{ K}$$

2.d. Il se forme α moles de CO_2 . La chaleur $\alpha \Delta_r H^0$ correspondante chauffe α mol de CO_2 , $(1-\alpha)$ mol de CO , $0,5$ mol de O_2 et 2 mol de N_2 (penser aux composés spectateurs !). Ceci se traduit par

$$\alpha \Delta_r H^0 + [2C_p^0(N_2) + \alpha C_p^0(CO_2) + (1-\alpha)C_p^0(CO)]$$

$$+0,5(1-\alpha)C_p^0(\text{O}_2)](T_f - T_0) = 0$$

où $T_0 = 298 \text{ K}$. Par conséquent,

$$T_f = 298 + 283.10^3 \frac{\alpha}{102 - 6,7\alpha} = f_2(\alpha)$$

Pour $\alpha = 0,80$, on déduit

$$T_f = 2640 \text{ K}$$

2.e. On écrit l'égalité de f_1 et de f_2 et on obtient numériquement

$$\alpha = 0,77$$

et

$$T_f = 2530 \text{ K}$$