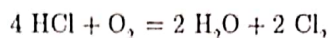


## Équilibres chimiques et thermochimie ; résultats ou solutions

4. On considère que l'air comporte 4 fois plus de  $N_2$  que de  $O_2$ . Compte tenu du fait que l'énoncé ne donne pas la valeur du volume (grandeur extensive), on peut choisir arbitrairement la quantité de matière totale introduite. Prenons 5 moles de HCl ce qui correspondra à 20 moles d'air (dont 4 de  $O_2$  et 16 de  $N_2$ ).



	HCl	$O_2$	$H_2O$	$Cl_2$	$N_2$	Total
Initial	5	4	0	0	16	25
Final	$5 - 4x$	$4 - x$	$2x$	$2x$	16	$25 - x$

On suppose l'eau à l'état de vapeur.

La condition d'équilibre est alors  $K^\circ = \frac{(2x)^2 (2x)^2 (25 - x) P^\circ}{(5 - 4x)^4 (4 - x) P}$ .

Puisque  $P_{O_2} = 2P_{Cl_2}$  on a le même rapport entre quantités de matière et  $4 - x = 2 \times (2x)$  donc  $x = 4/5$ . Il ne reste plus qu'à remplacer numériquement pour obtenir  $K^\circ = 4,72$ .

**Remarque :** attention à la présence du composant inerte de l'air  $N_2$  qui, bien que n'intervenant pas dans le bilan réactionnel, joue sur les fractions molaires des constituants actifs.

7. **Résultats :**  $K^\circ \approx 1370$  ; nouveau rendement :  $0,956 > 0,893$  car on a mis plus de  $O_2$ . Cela a entraîné un déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de  $O_2$  et donc aussi de  $SO_2$ . Il y a donc une plus grande fraction de  $SO_2$  ayant réagi.

Cette réaction est la réaction clé de la synthèse de  $SO_3$  qui permet d'obtenir par hydratation l'acide sulfurique, un des produits chimiques de synthèse les plus importants. On s'est écarté ici des proportions stœchiométriques donc la pression partielle finale de  $SO_3$  n'est pas optimale (voir le cours). Par contre on a mieux consommé le réactif coûteux  $SO_2$  alors que  $O_2$  est gratuit (dioxygène de l'air). Cela peut être bénéfique.

8. **Résultats :**

a.  $K^\circ = \frac{\alpha_0^3}{(1 - \alpha_0)^2 (2 + \alpha_0)} \Rightarrow \alpha_0 = 0,236$

b. Le volume et la température sont fixés donc, d'après la loi des gaz parfaits, la pression est directement proportionnelle à la quantité de matière. Par exemple, si le taux de dissociation est  $\alpha_1$ , la quantité de matière de NOBr est multipliée par  $1 - \alpha_1$  et sa pression l'est aussi :  $P_{NOBr} = (1 - \alpha_1)P^\circ$ . On trouve alors l'équation (condition d'équilibre)

$$K^\circ = \frac{\alpha_1^3}{2(1 - \alpha_1)^2} \Rightarrow \alpha_1 = 0,228. \alpha_1 \text{ est plus petit que } \alpha_0 \text{ car la réaction augmente la quantité de matière de gaz.}$$

Effectuée à volume fixé, la réaction va donc faire augmenter la pression qui va devenir plus grande que la pression initiale. La pression finale est donc plus grande au b qu'au a. Or (loi de Le Chatelier) une pression élevée favorise la réaction dans le sens indirect (diminution de  $n_{\text{gaz}}$ ).

13. La réaction étudiée est la réaction de formation de  $Cu_2O$  donc  $\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H^\circ(Cu_2O) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

À  $750^\circ\text{C}$  :  $\Delta_r S^\circ = 151 - 2 \times 56 - 0,5 \times 232 = -77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Au-delà de  $T^\circ = 1083^\circ\text{C}$  il faut considérer le cuivre à l'état liquide. L'entropie de fusion du cuivre est

$$\frac{L}{T^\circ} = \frac{13000}{1083 + 273} = 9,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \text{ Pour la réaction étudiée, il y a donc un saut de } (-2) \times L \text{ pour } \Delta_r H^\circ \text{ et de}$$

$(-2) \times L / T^\circ$  pour  $\Delta_r S^\circ$  c'est-à-dire que (au-delà de  $T^\circ$ ) :

$$\Delta_r H^\circ = -169 - 26 = -195 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -77 - 2 \times 9,6 = -96,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Finalement, pour  $T > 1083^\circ\text{C}$ , en unité SI,  $\Delta_r G^\circ = -195000 + 96,2 \times T$ .

À  $1200^\circ\text{C} = 1473 \text{ K}$

$$\Delta_r G^\circ = -53300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad K^\circ = 78$$