

**Exercice I****Etude thermodynamique de la réaction chimique****Énoncé**

Le processus $\text{Br}_{2(l)} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(g, 1 \text{ atm})}$ est-il spontané à 25°C ? En supposant que les valeurs ci-dessous sont indépendantes de la température, quelle est la température d'ébullition du brome liquide sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$?

Données :

Substance	$\Delta H^\circ_{f,m}$ kJ / mol	$\Delta S^\circ_{f,m}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
Br ₂ (l)		152,3
Br ₂ (g)	30,7	245,3

Correction :

Pour déterminer si le processus est spontané, il faut déterminer l'enthalpie libre de réaction de vaporisation, $\Delta_r G$. En effet, si celle-ci est de signe :

- négatif, le processus est alors spontané, c'est-à-dire, il y aura vaporisation du dibrome ;
- positif, le dibrome à l'état liquide est stable et ne se transforme pas en dibrome gazeux.

On calcule donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{Br}_2(\text{g})}}{a_{\text{Br}_2(\text{l})}} = \Delta_r G^\circ$$

car il s'agit du corps pur,

et les activités du dibrome liquide et gazeux sont respectivement égales à 1 pour le corps pur

On calcule alors :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\text{avec } \Delta_r H^\circ = 30,7 \text{ kJ / mol}$$

$$\text{et } \Delta_r S^\circ = 245,3 - 152,3 = 93 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 30,7 \cdot 10^3 - 298 \cdot 93 = 3,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit donc que le dibrome liquide est stable à 298 K et qu'il ne se vaporise pas en dibrome gazeux.

On suppose que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation standard est indépendante de la température (approximation d'Ellingham). On cherche à déterminer la température d'ébullition sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

L'équilibre liquide-vapeur est réalisé lorsque l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ$ s'annule, soit :

$$\Delta_r G^\circ = 30,7 \cdot 10^3 - 93 \cdot T = 0$$

$$\text{soit } T = 330 \text{ K}$$