**Thermodynamique chimique – Chapitre 2**

# Thermochimie du second principe – TD

## Exercice 1 : Expression de la constante d'équilibre en fonction de la température

**1.** Énoncer la relation de Van't Hoff.

**2.** Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

**3.** Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, exprimer la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction pour une température $T$ quelconque en fonction de la constante d'équilibre $K^\circ(T_0)$ pour une température $T_0$.

On définit la température d'inversion $T_\text{i}$ de cette réaction telle que :

$$K^\circ(T_\text{i}) = 1.$$

**4.** Déterminer l'expression de la température d'inversion $T_\text{i}$ pour cette réaction.

**Correction :**

**1.** La relation de Van't Hoff donne : $\dfrac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_\text{r}H^\circ}{RT^2}$.

**2.** L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_\text{r}H^\circ$ et $\Delta_\text{r}S^\circ$ sont indépendantes de la température, en l'absence de changement d'état.

**3.** En intégrant la relation de Van't Hoff, on obtient : $\displaystyle\int_{K^\circ(T_0)}^{K^\circ(T)} \mathrm{d}\ln K^\circ = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta_\text{r}H^\circ}{RT^2}\,\mathrm{d}T$.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on obtient : $\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(T_0) = \dfrac{\Delta_\text{r}H^\circ}{R}\left(-\dfrac{1}{T} + \dfrac{1}{T_0}\right)$,

d'où : $K^\circ(T) = K^\circ(T_0)\exp\left[\dfrac{\Delta_\text{r}H^\circ}{R}\left(\dfrac{1}{T_0} - \dfrac{1}{T}\right)\right]$.

**4.** On déduit de la définition que : $K^\circ(T_0)\exp\left[\dfrac{\Delta_\text{r}H^\circ}{R}\left(\dfrac{1}{T_0} - \dfrac{1}{T_\text{i}}\right)\right] = 1$, d'où : $T_\text{i} = \dfrac{1}{\frac{1}{T_0} + \frac{R\ln(K^\circ(T_0))}{\Delta_\text{r}H^\circ}}$.

## Exercice 2 : Évolution d'un système hétérogène

On considère la réaction en milieu hétérogène :

$$4\,\mathrm{CuO_{(s)}} = 2\,\mathrm{Cu_2O_{(s)}} + \mathrm{O_{2(g)}}$$

pour laquelle la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^\circ = 0{,}122$ à 1273 K. Un récipient de volume $V = 10\,\mathrm{L}$, maintenu à la température $T = 1273\,\mathrm{K}$, contient initialement :

- 0,10 mol de $\mathrm{CuO_{(s)}}$ ;
- 0,01 mol de $\mathrm{Cu_2O_{(s)}}$ ;
- $n_0$ mol de $\mathrm{O_{2(g)}}$.

**1.** Déterminer la composition du système dans l'état final si $n_0 = 0{,}01\,\mathrm{mol}$.

**2.** Déterminer la composition du système dans l'état final si $n_0 = 0{,}02\,\mathrm{mol}$.

**Correction :**

**1.** En supposant le gaz parfait, le quotient réactionnel initial vaut : $Q_\text{r,i} = \dfrac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^\circ} = \dfrac{n_0\,RT}{V\,P^\circ} = 0{,}106 < K^\circ$, la réaction a donc lieu dans le sens direct.
On réalise un tableau d'avancement :

| | $4\,CuO_{(s)}$ | = | $2\,Cu_2O_{(s)}$ | + | $O_{2(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | 0,10 | | 0,01 | | $n_0$ |
| $t_f$ | $0{,}10-4\,\xi_f$ | | $0{,}01+2\,\xi_f$ | | $n_0+\xi_f$ |

Si la réaction est équilibrée, on obtient : $\xi_f = \xi_{éq}$, soit : $Q_{r,éq} = K^\circ$, avec $Q_{r,éq} = \dfrac{(n_0+\xi_{éq})\,RT}{V\,P^\circ}$, d'où : $\xi_{éq} = \dfrac{K^\circ\,V\,P^\circ}{RT} - n_0 = 1{,}5.10^{-3}\,\text{mol}$.

Si la réaction est totale, on obtient : $\xi_f = \xi_{max}$, soit : $0{,}10-4\,\xi_{max}=0$, d'où : $\xi_{max} = 2{,}5.10^{-2}\,\text{mol}$.

Comme $\xi_{éq} < \xi_{max}$, la réaction est équilibrée, donc : $\xi_f = \xi_{éq}$. Dans l'état final, le récipient contient $9{,}4.10^{-2}\,\text{mol}$ de $CuO_{(s)}$, $1{,}3.10^{-2}\,\text{mol}$ de $Cu_2O_{(s)}$ et $1{,}2.10^{-2}\,\text{mol}$ de $O_{2(g)}$.

**2.** En supposant le gaz parfait, le quotient réactionnel initial vaut : $Q_{r,i} = \dfrac{P_{O_2}}{P^\circ} = \dfrac{n_0\,RT}{V\,P^\circ} = 0{,}212 > K^\circ$, la réaction a donc lieu dans le sens inverse.

On réalise un tableau d'avancement pour la réaction inverse :

| | $2\,Cu_2O_{(s)}$ | + | $O_{2(g)}$ | = | $4\,CuO_{(s)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | 0,01 | | $n_0$ | | 0,10 |
| $t_f$ | $0{,}01-2\,\xi_f$ | | $n_0-\xi_f$ | | $0{,}10+4\,\xi_f$ |

Si la réaction est équilibrée, on obtient : $\xi_f = \xi_{éq}$, soit : $Q_{r,éq} = \dfrac{1}{K^\circ}$, avec $Q_{r,éq} = \dfrac{V\,P^\circ}{(n_0-\xi_{éq})\,RT}$ d'où : $\xi_{éq} = n_0 - \dfrac{K^\circ\,V\,P^\circ}{RT} = 8{,}5.10^{-3}\,\text{mol}$.

Si la réaction est totale, on obtient : $\xi_f = \xi_{max}$, et $Cu_2O_{(s)}$ est le réactif limitant, soit : $0{,}01-2\,\xi_{max}=0$, d'où : $\xi_{max} = 5{,}0.10^{-3}\,\text{mol}$.

Comme $\xi_{éq} > \xi_{max}$, il y a rupture d'équilibre et la réaction est totale, donc : $\xi_f = \xi_{max}$. Dans l'état final, le récipient contient $1{,}5.10^{-2}\,\text{mol}$ de $O_{2(g)}$ et $1{,}2.10^{-1}\,\text{mol}$ de $CuO_{(s)}$.

## Exercice 3 : Formation d'aluminium à partir d'alumine

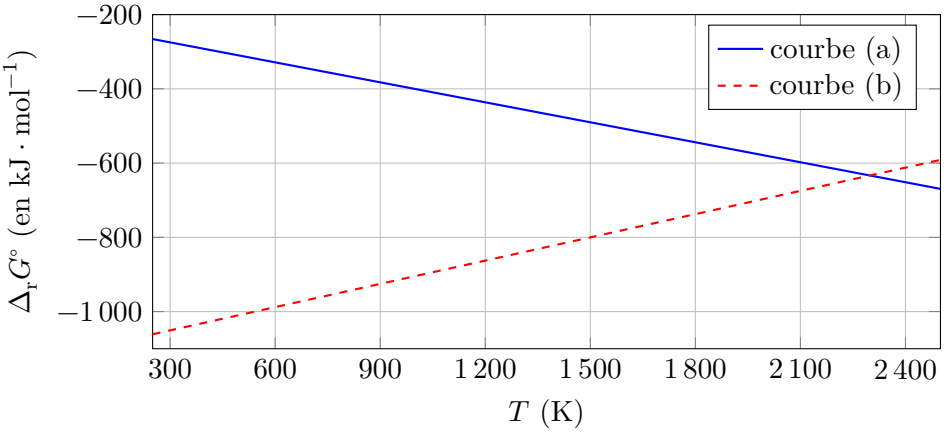
On représente ci-dessous l'évolution de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, sur l'intervalle compris entre 250 K et 2 500 K :

- pour la réaction (R1) dont l'équation-bilan est :

$$\frac{4}{3}\,Al_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\,Al_2O_{3(s)}$$

- pour la réaction (R2) dont l'équation-bilan est :

$$2\,C_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CO_{(g)}.$$




**1.** Quelle approximation permet de justifier que l'enthalpie libre standard de réaction évolue de façon linéaire avec la température ?

**2.** Attribuer les réactions (R1) et (R2) aux courbes (a) et (b) en tenant compte de l'état physique des réactifs et des produits pour chaque équation-bilan.

**3.** À partir des réactions précédentes, établir l'équation-bilan de la réaction (R3) correspondant à la formation d'aluminium métallique à partir d'oxyde d'aluminium et de carbone solide, sans production de dioxygène.

**4.** À l'aide des courbes, déterminer l'intervalle de température pour lequel la réaction (R3) présente une constante d'équilibre thermodynamique $K^\circ > 1$.

**Correction :**

**1.** L'approximation d'Ellingham permet de considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température en l'absence de changement d'état, on obtient alors : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$, l'enthalpie libre standard de réaction évolue donc de façon linéaire avec la température.

**2.** Sachant que $S^\circ_{m,gaz} \gg S^\circ_{m,solide}$, on en déduit que :

- pour la réaction (R1) consommant du gaz, on obtient : $\Delta_r S^\circ_{(R1)} < 0$, donc $\Delta_r G^\circ_{(R1)}$ croit avec la température et correspond à la courbe (b) ;
- pour la réaction (R2) produisant du gaz, on obtient : $\Delta_r S^\circ_{(R2)} > 0$, donc $\Delta_r G^\circ_{(R2)}$ décroit avec la température et correspond à la courbe (a).

**3.** La réaction (R3) correspond à la combinaison des deux précédentes telle que : (R3) = (R2) − (R1), d'où son équation-bilan : $\frac{2}{3}\,Al_2O_{3(s)} + 2\,C_{(s)} = 2\,CO_{(g)} + \frac{4}{3}\,Al_{(s)}$.

**4.** La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (R3) s'exprime : $K^\circ = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G^\circ_{(R3)}}{RT}\right)$, avec $\Delta_r G^\circ_{(R3)} = \Delta_r G^\circ_{(R2)} - \Delta_r G^\circ_{(R1)}$.
La condition $K^\circ > 1$ est vérifiée si $\Delta_r G^\circ_{(R3)} < 0$, soit $\Delta_r G^\circ_{(R2)} < \Delta_r G^\circ_{(R1)}$, c'est-à-dire pour l'intervalle de température où la courbe (a) est en-dessous de la courbe (b), donc : $2\,300\,K < T < 2\,500\,K$.

## Exercice 4 : Synthèse du trioxyde de soufre

La synthèse industrielle du trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$ est réalisée à la température $T = 693\,K$ selon la réaction :

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,SO_{3(g)}$$

où la constante d'équilibre à cette température est $K^\circ = 2{,}1.10^5$.

On donne les enthalpies standards de formation à 25°C : $\Delta_f H^\circ_{SO_{2(g)}} = -297\,kJ{\cdot}mol^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ_{SO_{3(g)}} = -398\,kJ{\cdot}mol^{-1}$.

Un réacteur contient initialement $n_1 = 6{,}5\,mol$ de $SO_{2(g)}$, $n_2 = 11{,}5\,mol$ de $O_{2(g)}$ et $n_3 = 82{,}0\,mol$ de $N_{2(g)}$.

**1.** Exprimer le quotient réactionnel en fonction de l'avancement $\xi$ de la réaction.

On définit le rendement thermodynamique $\alpha$ d'une réaction chimique tel que :

$$\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$$

avec $\xi_f$ l'avancement final et $\xi_{max}$ l'avancement maximal si la réaction est totale.

**2.** Déterminer la pression $P$ dans le réacteur, sachant que le rendement thermodynamique est $\alpha = 99\%$.

**3.** Comment évolue le rendement si on augmente la pression ?

**4.** Comment évolue le rendement si on augmente la quantité de diazote $N_{2(g)}$ ?

**5.** Comment évolue le rendement si on augmente la température ?

**Correction :**

**1.** On réalise un tableau d'avancement :

| | $2\,SO_{2(g)}$ | + | $O_{2(g)}$ | = | $2\,SO_{3(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $n_1$ | | $n_2$ | | 0 |
| $t$ | $n_1-2\,\xi$ | | $n_2-\xi$ | | $2\,\xi$ |
| $t_f$ | $n_1-2\,\xi_f$ | | $n_2-\xi_f$ | | $2\,\xi_f$ |

Le quotient réactionnel s'exprime : $Q_r=\dfrac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^\circ}\right)^2\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)}=\dfrac{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_{tot}}\frac{P}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{n_{tot}}\frac{P}{P^\circ}\right)^2\left(\frac{n_{O_2}}{n_{tot}}\frac{P}{P^\circ}\right)}=\dfrac{n_{SO_3}^2\,n_{tot}}{n_{SO_2}^2\,n_{O_2}}\dfrac{P^\circ}{P}$, avec $n_{tot}$ la quantité totale de gaz dans le réacteur (incluant le diazote).

On obtient finalement : $Q_r=\dfrac{(2\,\xi)^2\,(n_1-2\,\xi+n_2-\xi+2\,\xi+n_3)}{(n_1-2\,\xi)^2\,(n_2-\xi)}\dfrac{P^\circ}{P}=\dfrac{4\,\xi^2\,(n_1+n_2+n_3-\xi)}{(n_1-2\,\xi)^2\,(n_2-\xi)}\dfrac{P^\circ}{P}$.

**2.** L'état final étant un état d'équilibre pour ce système gazeux, on obtient : $Q_{r,f}=K^\circ$, avec $Q_{r,f}=\dfrac{4\,\xi_f^2\,(n_1+n_2+n_3-\xi_f)}{(n_1-2\,\xi_f)^2\,(n_2-\xi_f)}\dfrac{P^\circ}{P}$, d'où une pression : $P=\dfrac{4\,\xi_f^2\,(n_1+n_2+n_3-\xi_f)}{(n_1-2\,\xi_f)^2\,(n_2-\xi_f)}\dfrac{P^\circ}{K^\circ}$.

L'avancement final $\xi_f$ de la réaction est : $\xi_f=\alpha\,\xi_{max}$, avec $\xi_{max}$ l'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale. Comme $SO_{2(g)}$ serait le réactif limitant, on en déduit : $\xi_{max}=\dfrac{n_1}{2}$, d'où : $\xi_f=\alpha\,\dfrac{n_1}{2}$.

On obtient finalement : $P=\dfrac{\alpha^2\,n_1^2\,(n_1+n_2+n_3-\alpha\,\frac{n_1}{2})}{n_1^2\,(1-\alpha)^2\,(n_2-\alpha\,\frac{n_1}{2})}\dfrac{P^\circ}{K^\circ}=0{,}54\,\text{bar}$.

**3.** Si on augmente la pression $P$, alors $Q_r$ diminue, et l'équilibre se déplace dans le sens direct comme $Q_r<K^\circ$, ce qui augmente le rendement.

**4.** Si on augmente la quantité de diazote $n_3$, alors $Q_r$ augmente, et l'équilibre se déplace dans le sens inverse comme $Q_r>K^\circ$, ce qui diminue le rendement.

**5.** Comme $\Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}}=0$ puisqu'il s'agit de l'état standard de référence pour cet élément, l'enthalpie standard de réaction à 25°C est donnée par la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ=2\,\Delta_f H^\circ_{SO_{3(g)}}-2\,\Delta_f H^\circ_{SO_{2(g)}}=-202\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}<0$, et on peut supposer que $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température dans l'approximation d'Ellingham.

Comme la réaction est exothermique, une augmentation de la température engendre un déplacement de l'équilibre dans le sens inverse, ce qui diminue le rendement.

## Exercice 5 : Réduction du monoxyde de germanium

On introduit dans une enceinte vide de volume $V=30\,\text{L}$ maintenue à une température $T=950\,\text{K}$ une quantité $n_0=10\,\text{mol}$ de monoxyde de carbone $CO_{(g)}$. Il s'établit alors un équilibre de dismutation :

$$2\,CO_{(g)}=C_{(s)}+CO_{2(g)}$$

dont la constante d'équilibre à cette température est $K_1^\circ=2{,}0$.

**1.** Calculer les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.

On ajoute ensuite du monoxyde de germanium $GeO_{(s)}$ dans l'enceinte, sachant que la réaction de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone se réalise suivant l'équilibre :

$$GeO_{(s)}+CO_{(g)}=Ge_{(s)}+CO_{2(g)}$$

dont la constante d'équilibre à cette température est $K_2^\circ=0{,}80$.

**2.** Pourquoi le monoxyde de germanium n'est-il pas réduit dans ces conditions ?

À température fixée, on augmente progressivement le volume $V$ de l'enceinte.

**3.** À partir de quel volume $V'$ la réduction du monoxyde de germanium débute-t-elle ?

**4.** À partir de quel volume $V''$ le carbone solide $C_{(s)}$ disparait-il de l'enceinte ?

**Correction :**

**1.** On réalise un tableau d'avancement :

| | $2\,CO_{(g)}$ | = | $C_{(s)}$ | + | $CO_{2(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $n_0$ | | 0 | | 0 |
| $t_f$ | $n_0-2\,\xi_f$ | | $\xi_f$ | | $\xi_f$ |

À l'équilibre, on obtient : $Q_{r,f}=K_1^\circ$, avec $Q_{r,f}=\dfrac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P^\circ}\right)^2}=\dfrac{\left(\frac{n_{CO_2,f}}{n_{tot,f}}\,\frac{P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{n_{CO,f}}{n_{tot,f}}\,\frac{P}{P^\circ}\right)^2}=\dfrac{n_{CO_2,f}\,n_{tot,f}}{n_{CO,f}^2}\,\dfrac{P^\circ}{P}$, où la quantité totale de gaz s'exprime : $n_{tot,f}=n_{CO,f}+n_{CO_2,f}=n_0-\xi_f$, soit finalement : $K_1^\circ=\dfrac{\xi_f\,(n_0-\xi_f)}{(n_0-2\,\xi_f)^2}\,\dfrac{P^\circ}{P}$.

La pression dans l'état final est donnée par la loi des gaz parfaits : $P\,V=n_{tot,f}\,R\,T$, soit : $P=\dfrac{(n_0-\xi_f)\,R\,T}{V}$, d'où : $K_1^\circ=\dfrac{\xi_f}{(n_0-2\,\xi_f)^2}\,\dfrac{V\,P^\circ}{R\,T}$.

La résolution de cette équation du second degré donne deux solutions : $\xi_{f,1}=4{,}5\,\text{mol}$ ou $\xi_{f,2}=5{,}5\,\text{mol}$. Comme on a forcément $n_0-2\,\xi_f>0$, on en déduit que : $\xi_f=4{,}5\,\text{mol}$.

On détermine finalement les pressions partielles : $P_{CO}=\dfrac{n_0-2\,\xi_f}{n_0-\xi_f}\,P=\dfrac{(n_0-2\,\xi_f)\,R\,T}{V}=2{,}5\,\text{bar}$ et $P_{CO_2}=\dfrac{\xi_f}{n_0-\xi_f}\,P=\dfrac{\xi_f\,R\,T}{V}=12\,\text{bar}$.

**2.** Dans l'état initial, le quotient réactionnel est : $Q_{r,2}=\dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}}=4{,}8>K_2^\circ$. Comme l'évolution est dans le sens inverse, la réaction de réduction n'a pas lieu.

**3.** L'équilibre de la réaction de réduction s'établit lorsque : $Q'_{r,2}=K_2^\circ$, avec $Q'_{r,2}=\dfrac{P'_{CO_2}}{P'_{CO}}=\dfrac{\xi'_f}{n_0-2\,\xi'_f}$, soit pour un avancement : $\xi'_f=\dfrac{K_2^\circ\,n_0}{1+2\,K_2^\circ}=3{,}1\,\text{mol}$.

La réduction débute pour un volume $V'$ tel que : $K_1^\circ=\dfrac{\xi'_f}{(n_0-2\,\xi'_f)^2}\,\dfrac{V'\,P^\circ}{R\,T}$, d'où : $V'=\dfrac{K_1^\circ\,(n_0-2\,\xi'_f)^2\;R\,T}{\xi'_f\,P^\circ}=7{,}6.10^2\,\text{L}$.

**4.** En augmentant le volume $V$, le quotient réactionnel $Q_{r,1}=\dfrac{\xi}{(n_0-2\,\xi)^2}\,\dfrac{V\,P^\circ}{R\,T}$ augmente, l'équilibre de dismutation évolue donc dans le sens inverse, et le carbone solide $C_{(s)}$ disparait progressivement.

La disparition du carbone solide correspond à un avancement $\xi''_f=0$ pour la réaction de dismutation, d'où une quantité totale de gaz : $n''_{tot}=n_0$, soit un volume : $V''=\dfrac{n''_{tot}\,R\,T}{P''}=\dfrac{n_0\,R\,T}{P''}$.

On détermine la pression $P''$ sachant qu'à la limite de disparition les pressions partielles vérifient encore les équilibres : $K_1^\circ=\dfrac{P''_{CO_2}\,P^\circ}{(P''_{CO})^2}$ et $K_2^\circ=\dfrac{P''_{CO_2}}{P''_{CO}}$, d'où : $P''_{CO}=\dfrac{K_2^\circ\,P^\circ}{K_1^\circ}$ et $P''_{CO_2}=\dfrac{(K_2^\circ)^2\;P^\circ}{K_1^\circ}$, soit une pression totale : $P''=P''_{CO}+P''_{CO_2}=\dfrac{K_2^\circ\,(1+K_2^\circ)\,P^\circ}{K_1^\circ}$.

On obtient finalement : $V''=\dfrac{n_0\,R\,T\,K_1^\circ}{K_2^\circ\,(1+K_2^\circ)\,P^\circ}=1{,}1.10^3\,\text{L}$.

## Exercice 6 : Équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$ peut se dismuter sous centaines conditions selon l'équation-bilan :

$$H_2O_{2(aq)}=H_2O_{(l)}+\frac{1}{2}\,O_{2(g)}.$$

On donne ci-dessous les enthalpies standards de formation et les entropies molaires standards des différentes espèces à la température $T=298\,\text{K}$.

| | $H_2O_{2(aq)}$ | $H_2O_{(l)}$ | $O_{2(g)}$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ$ $(kJ \cdot mol^{-1})$ | $-190$ | $-290$ | 0 |
| $S^\circ_m$ $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ | 140 | 70 | 200 |

**1.** Pourquoi cette réaction est-elle qualifiée de dismutation ?
**2.** Pourquoi l'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est-elle nulle ?
**3.** Quel est l'effet d'une augmentation de température isobare sur cet équilibre de dismutation ?
**4.** Quel est l'effet d'une augmentation de pression isotherme sur cet équilibre de dismutation ?
**5.** Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à la température $T = 298\,K$.

**Correction :**

**1.** On qualifie cette réaction de dismutation car elle ne présente qu'un seul réactif qui réagit sur lui-même.

**2.** L'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est nulle car il s'agit de l'état standard de référence de cet élément.

**3.** L'application de la loi de Hess donne : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{H_2O} + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ_{O_2} - \Delta_f H^\circ_{H_2O_2} = -100\,kJ \cdot mol^{-1}$.
Comme $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique, une augmentation de température isobare engendre alors une diminution de $K^\circ$ d'après la relation de Van't Hoff, et donc une évolution en sens inverse de ce système.

**4.** Le quotient réactionnel s'exprime : $Q_r = \dfrac{\left(\frac{n_{O_2}}{n_{tot}}\frac{P}{P^\circ}\right)^{1/2}}{[H_2O_2]}$, d'où on en déduit qu'une augmentation de pression isotherme engendre une augmentation de $Q_r$, et donc une évolution en sens inverse pour cet équilibre.

**5.** La constante d'équilibre thermodynamique s'exprime : $K^\circ = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$, avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ - T\left(S^\circ_{m,H_2O} + \dfrac{1}{2}S^\circ_{m,O_2} - S^\circ_{m,H_2O_2}\right)$, d'où : $K^\circ = \exp\left[-\dfrac{\Delta_r H^\circ - T\left(S^\circ_{m,H_2O} + \frac{1}{2}S^\circ_{m,O_2} - S^\circ_{m,H_2O_2}\right)}{RT}\right] = 1{,}25.10^{19}$.