

Exercice 1

On met 0,5 mol de PCl_5 dans un récipient fermé de volume 2 L à la température de 180°C . Le PCl_5 se décompose selon la réaction suivante en phase gazeuse :



La constante d'équilibre, à la température donnée ci dessus, est égale à 8.

- Calculer la pression initiale.
- Calculer la pression à l'équilibre.
- Que se passe-t-il si on ajoute 1 mole de Cl_2 ? (sans modifier ni le volume ni la température).

1. $P = \frac{nRT}{V}$ **A.N : $P = 3,4 \text{ bar}$**

2. A l'équilibre, $Q = K^\circ$. On, $Q = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ}\right)^{\nu_i}$ ($P =$ pression totale)

En reprenant la loi des gaz parfaits, $\frac{P_i}{n_i} = \frac{RT}{V}$ ($V = c^{\text{ste}}$, le récipient est fermé).

D'où $Q = \left(\frac{RT}{P^\circ \cdot V}\right)^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i n_i^{\nu_i} = \frac{RT}{P^\circ V} \cdot \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}}$

On, $n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$ (en algébrisant les coefficients stoechiométriques)

donc $n_{\text{PCl}_3} = n_0 - \xi$ ($n_0 = 0,5 \text{ mol}$); $n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{PCl}_3} = \xi$

Ainsi, $Q = \alpha \frac{\xi^2}{n_0 - \xi}$ avec $\alpha = \frac{RT}{P^\circ V} = 18,8 \text{ mol}^{-1}$ ($P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

On résout $Q = K^\circ$: $(n_0 - \xi) K^\circ = \alpha \xi^2 \Rightarrow \alpha \xi^2 + \frac{K^\circ}{8} \xi - \frac{n_0 K^\circ}{4} = 0$

La résolution donne $\xi = 0,235 \text{ mol}$ (l'autre solution est négative)
 Cette valeur est cohérente (inférieure à 0,5 mol).

On peut alors calculer la quantité de matière totale gazeuse :

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{PCl}_5} = \xi + \xi + (n_0 - \xi) = n_0 + \xi$$

et enfin $P = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V}$ **A.N : $P = 15 \text{ bar}$.**

3. Le plus simple est de tout reprendre au départ, en considérant initialement 0,5 mol de PCl_5 et 1 mol de Cl_2 .

C'est exactement le même raisonnement, la seule différence est que $n_{\text{Cl}_2} = n_0' + \xi$ avec $n_0' = 1 \text{ mol}$.

On doit cette fois résoudre $(n_0 - \xi) K^\circ = \alpha \xi (n_0' + \xi)$

Soit $\alpha \xi^2 + (\alpha n_0' + K^\circ) \xi - n_0 K^\circ = 0$ On obtient $\xi = 0,136 \text{ mol}$

Ensuite $n_{\text{tot}} = \xi + (n_0' + \xi) + (n_0 - \xi)$ **A.N : $n_{\text{tot}} = 1,636 \text{ mol}$ et $P = 30,8 \text{ bar}$**

On pouvait prévoir que ξ serait plus faible en ajoutant 1 mol de Cl_2 , l'ajout d'un produit faisant évoluer l'équilibre dans le sens inverse -

Exercice 2

On considère l'équilibre de synthèse de l'ammoniac $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ à la température de 723 K et sous une pression de 300 bar (tous les constituants sont gazeux). L'enthalpie standard de réaction à cette température est de -118 kJ/mol.

1. Dans quel sens faut-il modifier la pression ou la température pour favoriser la synthèse ? Dans quel sens l'ajout d'un gaz inactif à P et T fixées fait-il évoluer la réaction ?

2. Le mélange initial contient 0,1 mol de diazote et 0,3 mol de dihydrogène. Calculer les quantités de matière à l'équilibre, sachant que la fraction molaire en diazote vaut 0,167 dans le mélange final.

3. En déduire la constante d'équilibre ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction à cette température.

4. Déterminer le sens d'évolution lorsque, à partir de la situation d'équilibre précédente on ajoute une petite quantité de N_2 , H_2 ou NH_3 . Préciser si chacune de ces conclusions est générale pour cet équilibre ou si elle dépend des quantités de chaque constituant.

5. Déterminer la variation d'avancement (que l'on considère comme petite) lorsque :

— On augmente la température de 20 K, à P fixée

— On augmente la pression de 20 bar, à T fixée



$\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique. donc il faut diminuer T pour favoriser la synthèse

$\Delta_r \nu_g < 0$, donc il faut augmenter P.

L'ajout d'un gaz inactif a l'effet inverse d'une augmentation de pression, car cela augmente n_{tot} et $Q = \prod_i n_i \left(\frac{P}{n_{tot} P^0} \right)^{\Delta_r \nu_g}$ et fait évoluer la réaction dans le sens indirect.

2. $2n_{N_2} = 0,167 = \frac{1}{6}$

et $n_{NH_3} = \frac{n_{N_2}}{n_{tot}} = \frac{0,1 - \xi}{0,4 - 2\xi}$

d'où $6(0,1 - \xi) = 0,4 - 2\xi$

soit $0,2 = 4\xi$ et donc $\xi = 0,05$ mol à l'équilibre, et on en déduit

les quantités des différentes espèces (dernière ligne du tableau, en mol)

	N_2	H_2	NH_3	total
initial	0,1	0,3	0	0,4
courant	$0,1 - \xi$	$0,3 - 3\xi$	2ξ	$0,4 - 2\xi$
final	0,05	0,15	0,1	0,3

3. $Q = \prod_i n_i \left(\frac{P}{n_{tot} P^0} \right)^{\Delta_r \nu_g}$ donc ici $Q = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \left(\frac{P}{n_{tot} P^0} \right)^{-2}$

Avec $P = 300$ bar ($P^0 = 1$ bar) et les quantités calculées précédemment, on obtient, puisque $K^\circ = Q$ à l'équilibre: $K^\circ = 5,9 \cdot 10^{-5}$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ A.N: $\Delta_r G^\circ = 58,5$ kJ/mol

4. On explore $Q = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \left(\frac{P}{n_{tot} P^0} \right)^{-2}$:

• $\frac{dQ}{dn_{N_2}} = -\frac{1}{n_{N_2}} Q + \frac{2}{n_{tot}} Q = Q \left(\frac{2}{n_{tot}} - \frac{1}{n_{N_2}} \right)$

on utilise le fait que $dn_{tot} = dn_{N_2}$

En partant de $n_{tot} = 0,3$ et $n_{N_2} = 0,05$ cela donne $\frac{2}{n_{tot}} - \frac{1}{n_{N_2}} = \frac{2}{0,3} - \frac{1}{0,05} = \frac{2-6}{0,3} < 0$

Donc suite à la perturbation, dans \gg donc $Q \downarrow \Rightarrow$ évolution dans le sens direct
 Ce n'est pas toujours le cas, car selon les conditions initiales $\frac{2}{n_{H_2}} < \frac{1}{n_{H_2}}$
 $\Leftrightarrow n_{H_2} > 2 n_{H_2}$ peut être vrai ou non.

$$\bullet \frac{dQ}{dn_{H_2}} = -\frac{3}{n_{H_2}} Q + \frac{2Q}{n_{H_2}} = Q \left(\frac{2}{n_{H_2}} - \frac{3}{n_{H_2}} \right)$$

On aura toujours $\frac{2}{n_{H_2}} - \frac{3}{n_{H_2}} < 0$, quelles que soient les C.I car cela équivaut à $n_{H_2} > \frac{2}{3} n_{H_2}$, ce qui est vérifié dans tous les cas donc comme précédemment évolution dans le sens direct.

$$\bullet \frac{dQ}{dn_{H_2}} = \frac{2}{n_{H_2}} Q + \frac{2}{n_{H_2}} Q = Q \left(\frac{2}{n_{H_2}} + \frac{2}{n_{H_2}} \right) \text{ donc } dn_{H_2} > 0 \Rightarrow Q \uparrow$$

et donc suite à la perturbation évolution dans le sens indirect (quelles que soient les C.I)

5. augmentation de T : $\frac{1}{h'} \frac{dh'}{dT} = \frac{d \ln h'}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ (relation de Van't Hoff)

soit $\frac{dh'}{h'} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$ A.N : pour $dT = 20 \text{ K}$, partant de 723 K :
 $\frac{dh'}{h'} = -0,154$

Le quotient de réaction "suit" h' , donc $\frac{dQ}{Q} = \frac{dh'}{h'}$

$$\text{Or, } Q = \frac{n_{H_2}^2}{n_{H_2} \cdot n_{H_2}^3} \left(\frac{P}{n_{H_2} + P} \right)^{-2} = \frac{2\xi}{(0,1-\xi)(0,3-3\xi)^3} \cdot \frac{(0,4-2\xi)^2}{(0,2-\xi)^2 \cdot 2^2} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-2}$$

$$= \frac{8}{27} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-2} \frac{\xi(0,2-\xi)^2}{(0,1-\xi)^4}$$

D'où $\ln(Q) = \ln\left(\frac{8}{27} \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2}\right) + \ln(\xi) + 2 \ln(0,2-\xi) - 4 \ln(0,1-\xi)$

$$\Rightarrow \frac{d \ln(Q)}{d\xi} = \frac{1}{\xi} - \frac{2}{0,2-\xi} + \frac{4}{0,1-\xi} \text{ soit } \frac{dQ}{Q} \cdot \frac{1}{d\xi} = \frac{1}{\xi} - \frac{2}{0,2-\xi} + \frac{4}{0,1-\xi}$$

D'où $d\xi = \frac{dQ}{Q} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\xi} - \frac{2}{0,2-\xi} + \frac{4}{0,1-\xi}}$

A.N : en partant de $\xi = 0,05 \text{ mol}$,
 $d\xi = -0,006 \text{ mol}$

on a bien $d\xi \ll \xi \text{ initial}$

l'évolution est bien dans le sens indirect, comme prévu par la loi de modération de Van't Hoff

- On évalue $\frac{dQ}{Q}$ associé à la variation de pression :

$$Q = c^{\frac{2}{3}} \cdot p^{-2} \Rightarrow \frac{dQ}{dP} = c^{\frac{2}{3}} (-2) p^{-3} = -\frac{2}{p} \cdot c^{\frac{2}{3}} p^{-2} = -\frac{2}{p} \cdot Q$$

Donc $\frac{dQ}{Q} = -\frac{2}{P} dP$ A.N : $dP = 20$ bar en partant de 300 bar
donne $\frac{dQ}{Q} = -0,13$

Mais ceci est dû au fait de la perturbation, l'évolution de la réaction fait faire le chemin inverse (Q revient à la valeur K^0)
donc pour la réaction $\frac{dQ}{Q} = 0,13$

On conclut comme précédemment en utilisant

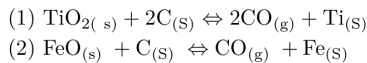
$$d\xi = \frac{dQ}{Q} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{2}{0,2 - \xi} + \frac{4}{0,1 - \xi}}$$

A.N : $d\xi = 0,0015$ mol

Evolution dans le sens direct, conformément à la loi de modération de Le Chatelier -

Exercice 3

On considère les équilibres suivants :



1) A l'équilibre et à $T = 1600 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ pour l'équilibre (1) et $P_{\text{CO}} = 8,8 \cdot 10^{20} \text{ bar}$ pour (2).
 Calculer la valeur de la constante d'équilibre et de l'enthalpie libre standard de réaction à 1600 K pour chaque équilibre.

2) Refaire le calcul de $\Delta_r G^\circ$ à 1600 K à partir des données ci-dessous.

3) Dans un réacteur de volume 10 litres, maintenu à 1600 K, on place 0,1 mol de TiO_2 ; 0,1 mol de FeO et 0,3 mol de C (graphite). Prévoir l'état final du système (notamment la pression).

On donne en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ les enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\circ$:

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$
-944,7	-110,5	272,0	-763,2

On donne en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ les entropies molaires standard, S° :

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{Ti}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
50,3	30,6	354,8	5,7	197,6	57,5	27,3	223	205

1. $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{Ti}(\text{s})$: $Q_1 = \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)^2$ $Q = \prod_i a_i^{v_i}$ et les a_i des solides sont égales à 1
 et à l'équilibre $K_1^\circ = Q_1$ A.N : $K_1^\circ = 2,45 \cdot 10^{-5}$

$\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s})$: $Q_2 = \frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}$ et $K_2^\circ = Q_2$ A.N : $K_2^\circ = 8,8 \cdot 10^{20}$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ A.N : $\Delta_r G_1^\circ = 1441,5 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r G_2^\circ = -6441,5 \text{ kJ/mol}$

2. $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$; $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

D'où $\Delta_r H_1^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO})$ et $\Delta_r S_1^\circ = 2S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{Ti}) - S^\circ(\text{TiO}_2) - 2S^\circ(\text{C})$

A.N : $\Delta_r H_1^\circ = 724 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r S_1^\circ = 364 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_1^\circ = 1441,5 \text{ kJ/mol}$
 attention aux unités ! convention $\Delta_r H^\circ$ en J/mol ou $\Delta_r S^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Même chose pour le 2^e équilibre :

$\Delta_r H_2^\circ = -382,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r S_2^\circ = 162 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_2^\circ = -6441,5 \text{ kJ/mol}$

On peut remarquer que $\Delta_r S_1^\circ$ et $\Delta_r S_2^\circ$ sont positifs, cohérent avec l'idée d'augmentation de désordre associée à l'augmentation de quantité de gaz

3. Les deux réactions sont en compétition pour consommer le carbone, et étant donné les valeurs des constantes d'équilibre on peut dans un premier temps considérer que tout le carbone est consommé par (2), ce qui donne 0,1 mol de CO.

On peut calculer la pression qui en résulte (CO est la seule espèce gazeuse) :

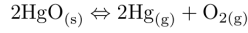
$P = \frac{nRT}{V}$ A.N : $P = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 1,3 \text{ bar}$

quantités : 0,1 mol TiO_2 (ne change pas)
 plus de FeO | 0,1 mol de
 reste 0,2 mol C | CO et Fe formés.

C'est très inférieur à la pression requise pour l'équilibre (2), mais il n'y a plus de C ; d'un autre côté c'est très supérieur à la pression pour (1), mais il n'y a pas de Ti pour évoluer dans le sens inverse... donc on en reste là !

Exercice 4

L'oxyde de mercure se dissocie en mercure et en dioxygène selon l'équilibre suivant :



Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume $V = 1,00\text{L}$, porté à une température de 500°C . La pression d'équilibre vaut $P = 3,90\text{ bar}$.

- 1) Montrer que l'équilibre ne s'établit que si m est supérieure à une valeur m_0 que l'on déterminera.
- 2) On considère un système contenant à l'équilibre les produits et réactif. Préciser l'évolution du système lorsque l'on introduit à volume et température constants :

- a) de l'oxyde de mercure (II) .
 - b) du dioxygène.
 - c) Du mercure liquide en excès (le système contenant alors du mercure liquide et du mercure vapeur à l'équilibre).
- Données : $M_{\text{Hg}} = 200,6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Pour atteindre $P = 3,9\text{ bar}$ avec $V = 1\text{L}$ et $T = 773\text{K}$, il faut une quantité de gaz égale à $n = \frac{PV}{RT}$ A.N : $n = 0,061\text{ mol}$

Etant donné les coefficients stoechiométriques, il faut que les $2/3$ de cette quantité ($0,04\text{ mol}$) de HgO soient dissociés, il faut donc au minimum $0,4\text{ mol}$ de HgO . Compte-tenu de la masse molaire, il faut au minimum $m_0 = 8,7\text{g}$ de HgO .
 $M_{\text{HgO}} = 216,6\text{ g/mol}$

2. a. on ajoute HgO : ajout d'un réactif, évolution \rightarrow
- b. C'est plus délicat, car ajouter O_2 augmente aussi n_{tot} .

$$Q = n_{\text{Hg}}^2 \cdot n_{\text{O}_2} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ n_{\text{tot}}}\right)^3 \quad \Delta V_{\text{gaz}} = 3$$

$$\text{Donc } \frac{dQ}{dn_{\text{O}_2}} = \frac{1}{n_{\text{O}_2}} Q - \frac{3}{n_{\text{tot}}} Q \quad dn_{\text{O}_2} = dn_{\text{tot}}$$

$$= Q \left(\frac{1}{n_{\text{O}_2}} - \frac{3}{n_{\text{tot}}} \right)$$

$$\frac{1}{n_{\text{O}_2}} < \frac{3}{n_{\text{tot}}} \Leftrightarrow n_{\text{O}_2} > \frac{n_{\text{tot}}}{3}$$

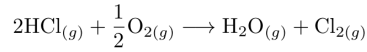
et c'est toujours le cas car $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$, donc O_2 représente $1/3$ du gaz produit par la réaction, et on rajoute du O_2 .

Donc $dn_{\text{O}_2} > 0 \Rightarrow dQ < 0$ et ensuite $Q \uparrow$ pour revenir à K° , donc évolution \rightarrow

- c. La phase gazeuse est saturée en vapeur de mercure et donc ajouter du mercure ne fait pas varier n_{tot} . Il ne reste que l'effet "ajout d'un produit", donc évolution \leftarrow

Exercice 5

On considère l'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène (réaction de Deacon) :



Cette réaction présente un intérêt industriel important dans le cas d'un couplage avec des réactions de chloration de produits organiques. Le dichlore est le réactif des processus de chloration et le chlorure d'hydrogène est le produit obtenu. La réaction de Deacon permet de recycler le chlorure d'hydrogène en dichlore.

1. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298K et à 600K.

2. A pression constante P° et à la température $T = 600\text{K}$, $n_0 = 1$ mol de dioxygène et $n_0 = 1$ mol de chlorure d'hydrogène réagissent pour conduire à un état d'équilibre. Déterminer les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

1. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \Delta_f H^\circ_{\text{HCl}}$ A.N : $\Delta_r H^\circ = -571,2 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + S^\circ_{\text{Cl}_2} - 2 S^\circ_{\text{HCl}} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2}$ A.N : $\Delta_r S^\circ = -64,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ A.N : $\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -552 \text{ kJ/mol}$
approximation de Ellingham : $\Delta_r G^\circ(600\text{K}) = -533 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T

2. $K^\circ(600\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(600\text{K})}{RT}}$ A.N : $K^\circ(600\text{K}) = 2,95 \cdot 10^{46}$ on peut considérer cette réaction comme totale !

On exprime les n quantités en fonction de l'avancement :

	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂	total
état initial	$n_0 = 1$	$n_0 = 1$	/	/	$2n_0 = 2 \text{ mol}$
état intermédiaire	$1 - 2\xi$	$1 - \xi/2$	ξ	ξ	$2 - \xi/2$
état final	0	0,75	0,5	0,5	1,75

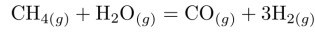
$\frac{n_i(\text{HCl})}{2} < \frac{n_i(\text{O}_2)}{1/2}$ ($n_i(\text{HCl}) = n_i(\text{O}_2) = n_0 = 1 \text{ mol}$) donc HCl est en défaut

donc dans l'état final $n(\text{HCl}) = 0 \Rightarrow 1 - 2\xi_f = 0$ donc $\xi_f = 0,5 \text{ mol}$

$P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$ donc : $P_{\text{HCl}} = 0$; $P_{\text{O}_2} = 0,43 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2} = 0,29 \text{ bar}$

Exercice 6

Pour éviter de stoker le dihydrogène, on peut équiper une pile à combustible d'un organe appelé reformeur dans lequel le dihydrogène est produit à partir d'un hydrocarbure. Dans le cas de la pile installée par EDF en Seine et Marne, le dihydrogène est obtenu par reformage d'un gaz naturel; l'équation-bilan de la réaction mise en jeu est :



- Calculer à 298K les grandeurs standard de réaction associées à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre.
- Etudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que l'augmentation de pression à température constante sur le rendement en dihydrogène.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de nickel, à la température $T = 1073\text{K}$ et sous pression P° .

- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à $T = 1073\text{K}$. Calculer les pressions partielles des différents gaz sachant que l'on part d'un mélange équimolaire méthane/eau.

- Etudier l'influence d'un ajout d'eau à pression et température constantes sur le rendement en dihydrogène.

Espèce chimique	$\text{CO}(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CH}_4(g)$
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-137,2	0	-228,6	-50,3
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,5	0	-241,8	-74,4

1. $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ$; $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T}$
utilisation inhabituelle ... en général on n'a pas les $\Delta_f G^\circ$

et $k^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

A.N : $\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r S^\circ = 142 \text{ J/mol}$

$\Delta_r S^\circ = 215 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ $k^\circ = 1,3 \cdot 10^{-25}$

2. réaction endothermique donc $T \uparrow \Rightarrow$ évolution \rightarrow Donc $\left\{ \begin{array}{l} T \uparrow \\ P \downarrow \end{array} \right.$ augmentent le rendement en H_2
 $\Delta_{\text{gaz}} > 0$ donc $P \uparrow \Rightarrow$ évolution \leftarrow puis $k^\circ(1073\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(1073\text{K})}{RT}}$

3. $\Delta_r G^\circ(1073\text{K}) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec $T = 1073\text{K}$

A.N : $k^\circ = 1,6$ $\Delta_{\text{gaz}} = 2$

$$Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^\circ} \right)^{\Delta_{\text{gaz}}}$$

$$= \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^\circ} \right)^2$$

$$= \frac{\xi \cdot (3\xi)^3}{(1-\xi)(1-\xi)} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \cdot \frac{1}{4(1+\xi)^2} = \frac{27}{4} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \frac{\xi^4}{(1-\xi)(1+\xi)^2} = \frac{\alpha \xi^4}{(1-\xi^2)^2} = \frac{\alpha X^2}{(1-X)^2}$$

$\alpha = \frac{27}{4} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = \frac{27}{4}$
 $(P = P^\circ)$

	CH_4	H_2O	CO	H_2	total
initial	1	1	0	0	2
courant	$1-\xi$	$1-\xi$	ξ	3ξ	$2+2\xi$
final	0,22	0,22	0,78	2,34	3,56
pression (bar)	0,062	0,062	0,22	0,66	1

On utilise ensuite la loi d'action des masses :

A l'équilibre $Q = k^\circ$, donc $\frac{\alpha X^2}{(1-X)^2} = k^\circ \Rightarrow \alpha X^2 = k^\circ (1+X^2-2X)$

soit $X^2 (\alpha - k^\circ) + 2k^\circ X - k^\circ = 0$
 $\alpha = 27/4 = 6,75$; $k^\circ = 1,6$

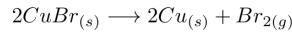
$X = 0,6 \Rightarrow \xi = 0,78 \text{ mol}$ il ya en tout 4 solutions, mais négatives ou trop grandes

On en déduit ensuite les pressions partielles par $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$ (sachant que $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$)

4. Un ajout de H_2O (réactif) tend à déplacer l'équilibre dans le sens direct
Un ajout de gaz à P et T constantes tend à déplacer l'équilibre dans
le sens qui produit du gaz (effet inverse de P) donc dans le sens direct.
Les deux effets agissent dans le même sens, donc il n'y a pas besoin de
détailler $\frac{6D}{8}$. L'ajout d'eau déplace l'équilibre dans le sens direct
(donc ↑ le rendement en H_2)

Exercice 7

On considère la réaction suivante :



La vapeur de dibrome est assimilée à un gaz parfait.

1. A l'équilibre on mesure : $P_1 = 6,71 \cdot 10^{-3}$ bar et $T_1 = 450$ K; puis $P_2 = 6,71 \cdot 10^{-1}$ bar et $T_2 = 550$ K. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction aux températures T_1 et T_2 .
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction puis l'entropie standard de réaction en les considérant indépendant de la température. Le signe de l'entropie standard de réaction était-il prévisible ?
3. Dans un récipient vide d'air, de volume $V = 10$ L, on place 0,50 mol de bromure de cuivre (I). **et $T = 500$ K**. Déterminer l'état d'équilibre.
4. Quel volume faudrait-il pour que tout le bromure de cuivre (I) disparaisse ?

1. $Q = \frac{P}{p^0}$ (une seule espèce gazeuse, donc $P_{\text{Br}_2} = P$)

A l'équilibre $Q = K^0$, donc $K^0(T_1) = \frac{P_1}{p^0}$ et $K^0(T_2) = \frac{P_2}{p^0}$

Puis $\Delta_n G^0 = -RT \ln(K^0)$ **A.N :** $\Delta_n G^0(T_1) = 18,7 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_n G^0(T_2) = 1,8 \text{ kJ/mol}$

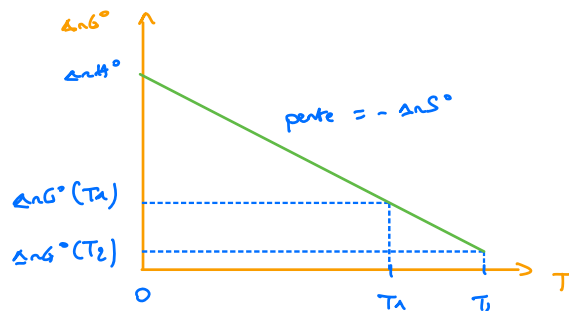
2. $\Delta_n G^0 = \Delta_n H^0 - T \Delta_n S^0$, c'est donc une fonction affine de la température.
Donc $\Delta_n G^0(T_2) - \Delta_n G^0(T_1) = (\Delta_n H^0 - T_2 \Delta_n S^0) - (\Delta_n H^0 - T_1 \Delta_n S^0) = \Delta_n S^0 (T_1 - T_2)$

D'où $\Delta_n S^0 = \frac{\Delta_n G^0(T_2) - \Delta_n G^0(T_1)}{T_1 - T_2}$ **A.N :** $\Delta_n S^0 = 169 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le signe positif était prévisible en termes de "désordre créé", la réaction "produisant du gaz" ($\Delta V_{\text{gaz}} > 0$)

et $\Delta_n H^0 = \Delta_n G^0(T_1) + T_1 \Delta_n S^0$ (ou $\Delta_n G^0(T_2) + T_2 \Delta_n S^0 \dots$)

A.N : $\Delta_n H^0 = 95,7 \text{ kJ/mol}$



3. A $T = 500$ K, $\Delta_n G^0 = \Delta_n H^0 - T \Delta_n S^0$ et $K^0 = e^{-\frac{\Delta_n G^0}{RT}}$ **A.N :** $K^0 = 1,64 \cdot 10^{-2}$

A l'équilibre $Q = K^0$ et $Q = \frac{P}{p^0}$, donc $P = 1,64 \cdot 10^{-2}$ bar

L'équation des gaz parfaits donne la quantité de Br_2 gazeux (il n'y a que Br_2 dans la phase gazeuse) : $n = \frac{PV}{RT}$ **A.N :** $n = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{soit } n \approx 0,004 \text{ mol}$$

Il y a donc environ 0,008 mol de Cu formé

et aussi 0,008 mol de Cu₂O consommé, il reste donc 0,492 mol de Cu₂O.

4. Il faudrait $n = 0,25$ mol de Br₂ gazeux formé,
et $V = \frac{nRT}{P}$ A.N. : $V = 0,63 \text{ m}^3$, soit 630 L.