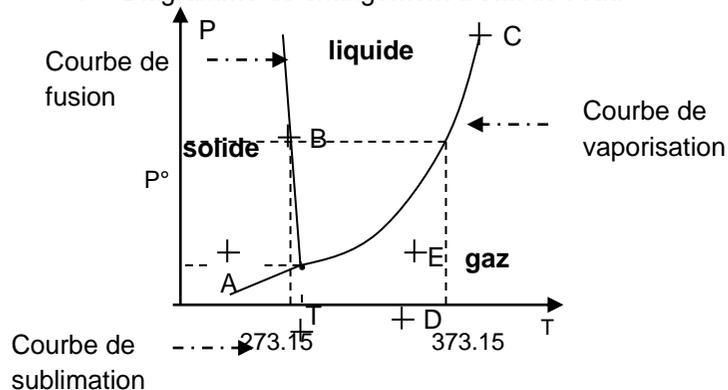


TD T-1 correction

	Nbre de var intensives	Nbre de contraintes physiques (nbre de phases)	Nbre de contraintes chimiques (Nbre d'équilibres chimiques)	Nbre de contraintes supplémentaires	Nbre de d° de liberté
1	6 : T, P, x(CaC <sub>2</sub> ), P(O <sub>2</sub> ), x(CaO), P(CO <sub>2</sub> )	3 : • x(CaC <sub>2</sub> ) = 1 • x(CaO) = 1 • P = P(O <sub>2</sub> ) + P(CO <sub>2</sub> )	1 : $K(T) = \frac{(P(CO_2))^4}{(P(O_2))^3 P^0}$	0	V'=v= 6-3-1-0 = 2 (il faut choisir 2 variables parmi T,P, P(O <sub>2</sub> ), P(CO <sub>2</sub> ) pour connaître les 2 autres)
2	5 : T, P, P(CO), P(O <sub>2</sub> ), P(CO <sub>2</sub> )	1 : • P = P(CO)+P(O <sub>2</sub> )+ P(CO <sub>2</sub> )	1 : $K(T) = \frac{P(CO_2)\sqrt{P^0}}{P(CO)\sqrt{P(O_2)}}$	$P(CO) = \frac{P(O_2)}{\frac{1}{2}}$	V' = 5-1-1-1 = 2 (il faut choisir 2 variables parmi T,P, P(O <sub>2</sub> ) ou P(CO), P(CO <sub>2</sub> ) pour connaître les 3 autres)
3	5 : T, P, x(FeO), x(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), x(Fe)	3 : • x(FeO)=1 • x(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )=1 • x(Fe)=1	1 : K(T)=1	0 ●* P n'est pas facteur d'équilibre car changer P n'influe pas sur Q	V' = 5-3-1=1 On peut choisir P comme on veut toutes les autres variables sont imposées Comme P n'est pas facteur d'équilibre, on peut aussi considérer que V'=0, car même si l'expérimentateur peut choisir la valeur de P comme il le souhaite, cela n'aura aucun impact sur les autres variables...
4	5 : T, P, x <sub>Glu(s)</sub> , [Glu(aq)], x <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2 : • x <sub>glu(s)</sub> =1 • x <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1	1 : K(T)=[Glu(aq)]	0	V'=v= 5-1-1 = 2 Comme P n'est pas facteur d'équilibre, on peut aussi considérer que V'=1 Cf. ci-dessus
5	5 : T, P, x(H <sub>2</sub> O(s)), P(H <sub>2</sub> ) et P(O <sub>2</sub> )	2 : • x(H <sub>2</sub> O(s))=1 • P=P(H <sub>2</sub> ) + P(O <sub>2</sub> )	1 : $K(T) = \frac{P(H_2)\sqrt{P(O_2)}}{P^{0.5}}$	2 : $P(H_2) = \frac{P(O_2)}{\frac{1}{2}}$ T fixée	V'=5-2-1-2=0 Toutes les variables à l'équilibre seront fixées
6	7 : T, P, x(N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), P(N <sub>2</sub> ), P(H <sub>2</sub> O), p(CO <sub>2</sub> )	2 : • x(N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )=1 • P = P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + P(N <sub>2</sub> ) + P(H <sub>2</sub> O) + p(CO <sub>2</sub> )	1 : $K(T) = \frac{P(N_2)^3 \times P(H_2O)^4 \times P(CO_2)^2}{P(N_2O_4)^2 \times P^{0.7}}$	2 : $\frac{P(N_2)}{3} = \frac{P(H_2O)}{4}$ $\frac{P(N_2)}{3} = \frac{P(CO_2)}{2}$	V'= 7-2-1-2=2 (il faut choisir 2 variables parmi T, P, P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), P(N <sub>2</sub> ) ou P(H <sub>2</sub> O) ou p(CO <sub>2</sub> ) pour connaître les 4 autres)
7	7 : T, P, P(N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), P(N <sub>2</sub> ), P(H <sub>2</sub> O), p(CO <sub>2</sub> )	1 : • P = P(N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) + P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + P(N <sub>2</sub> ) + P(H <sub>2</sub> O) + p(CO <sub>2</sub> )	1 : $K(T) = \frac{P(N_2)^3 \times P(H_2O)^4 \times P(CO_2)^2}{P(N_2O_4)^2 \times P(N_2H_2(CH_3)_2)^1 P^{0.6}}$	3 : $\frac{P(N_2)}{3} = \frac{P(H_2O)}{4}$ $\frac{P(N_2)}{3} = \frac{P(CO_2)}{2}$ $\frac{P(N_2O_4)}{2} =$ $P(N_2H_2(CH_3)_2)$	V'= 7-1-1-3=2 (il faut choisir 2 variables parmi T, P, P(N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) ou P(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), P(N <sub>2</sub> ) ou P(H <sub>2</sub> O) ou p(CO <sub>2</sub> ) pour connaître les 5 autres)
8	6 : T, P, x(C), P(O <sub>2</sub> ), P(CO), P(CO <sub>2</sub> )	2 : P=P(O <sub>2</sub> )+P(CO)+P(CO <sub>2</sub> ) x(C)=1	2 : $K_1(T) = \frac{P(CO)}{\sqrt{P^0} \times \sqrt{P(O_2)}}$ $K_2(T) = \frac{P(CO_2) \times \sqrt{P^0}}{P(CO) \times \sqrt{P(O_2)}}$	0	V'=6-2-2-0=2 V' <sub>1</sub> =5-2-1=2 V' <sub>2</sub> =5-1-1=3 ⇒ v' ≠ v' <sub>1</sub> + v' <sub>2</sub> (NON ADDITIF)

1- Diagramme de changement d'état de l'eau



c- **T est le point triple** où les 3 phases coexistent

**C est le point critique.** A partir de ce point on ne peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz, on passe continûment des propriétés d'un liquide à celles d'un gaz : le corps pur est alors qualifié de fluide supercritique.

d-

➤ **Au point A**, il n'y a que  $\text{H}_2\text{O}(s) \Rightarrow$  pas d'équilibre physico-chimique

3 inconnues :  $T, P, a(\text{H}_2\text{O})$

1 contrainte :

- 1 contrainte de phase :  $a(\text{H}_2\text{O})=1,$

$V=3-1=2$ , **le système est divariant** :  $T$  et  $P$  sont indépendants.

➤ **Au point B**, il y a  $\text{H}_2\text{O}(s)$  et  $\text{H}_2\text{O}(l)$  :  $1 \text{ eq } \text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$

4 inconnues :  $T, P, a(\text{H}_2\text{O}(l)), a(\text{H}_2\text{O}(s))$

3 contraintes :

- 2 contraintes de phase :  $a(\text{H}_2\text{O}(l))=1$   $a(\text{H}_2\text{O}(s))=1$
- 1 contrainte d'équilibre :  $K(T) = 1$

$V=4-3=1$ , **le système est monovariant**,  $T$  et  $P$  sont dépendants, si l'expérimentateur en fixe 1, l'autre est fixée.

➤ **Au point T**, il y a  $\text{H}_2\text{O}(s), \text{H}_2\text{O}(l), \text{H}_2\text{O}(g)$  :  $2 \text{ eq } \text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l) \text{ et } \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$  (le 3<sup>ème</sup> équilibre  $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$  est une combinaison des 2 précédents)

5 inconnues :  $T, P, P(\text{H}_2\text{O}), a(\text{H}_2\text{O}(l)), a(\text{H}_2\text{O}(s))$

5 contraintes :

- 3 contraintes de phase :  $a(\text{H}_2\text{O}(l))=1, a(\text{H}_2\text{O}(s))=1, p(\text{H}_2\text{O})=P$
- 2 contraintes d'équilibre :  $K_1(T) = 1$  et  $K_2(T) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P^\circ}$

$V=5-5=0$ , **le système est invariant**,  $T$  et  $P$  sont dépendants, l'expérimentateur ne peut rien imposer, c'est la nature qui décide !!!

- **Au point D**, il n'y a que  $\text{H}_2\text{O}(g) \Rightarrow$  même calcul qu'au point A
- **Au point E**, il y a  $\text{H}_2\text{O}(l)$  et  $\text{H}_2\text{O}(g) \Rightarrow$  Même calcul qu'au point B.

e- On se déplace sur l'horizontale  $P=P^\circ$

On passe donc de S à L puis de L à G.

Les changements d'état du corps pur se font à  $T$  constante puisque  $P$  est imposée  $\Rightarrow$  On a alors 1 palier de  $T$  à chaque changement d'état :

