

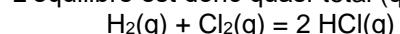
Correction TD Chap T-5 :

Ex 1 :

$$1. \Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ = -191 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Or } K = \exp(-\Delta rG^\circ/RT) = 2.97 \cdot 10^{33}$$

L'équilibre est donc quasi-total (quantitative)



El	1	1	0
EF	ξ	ξ	2

$$2. \text{ On est à T et P constant} \Rightarrow \Delta H = \Delta rH^\circ \times \xi = -185 \text{ kJ}$$

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ le système fournit de l'énergie à l'extérieur car la réaction est exothermique.

$$3. \Delta G = G_F - G_I \text{ or } G = \sum n_i \mu_i$$

$$\text{D'où } \Delta G = 2 \mu_{HCl} - 1 \mu_{H_2} - 1 \mu_{Cl_2}$$

$$\text{Soit } \Delta G = 2 (\mu_{HCl}^\circ + RT \ln(p(HCl)_F/p^\circ) - 1 (\mu_{H_2}^\circ + RT \ln(p(H_2)_F/p^\circ) - 1 (\mu_{Cl_2}^\circ + RT \ln(p(Cl_2)_F/p^\circ)$$

.Or à l'état initial $p(H_2) + p(Cl_2) = p^\circ$ et comme le mélange est équimolaire $p(H_2) = p(Cl_2) \Rightarrow p(H_2)_I = p(Cl_2)_I = p^\circ/2$

Et à l'état final il ne reste que $HCl \Rightarrow p(HCl)_F = p^\circ$

$$\text{D'où } \Delta G = 2 (\mu_{HCl}^\circ + RT \ln(1) - 1 (\mu_{H_2}^\circ + RT \ln(1/2) - 1 (\mu_{Cl_2}^\circ + RT \ln(1/2)$$

$$\text{Soit } \Delta G = \Delta rG^\circ - 2RT \ln(1/2) = \Delta rG^\circ + 2RT \ln 2$$

$$\text{AN } \Delta G = -188 \text{ kJ.}$$

$$4. G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S \text{ car la transformation est isotherme.}$$

De plus $\Delta S = S_{\text{crée}} + S_{\text{ech}}$ or $S_{\text{ech}} = Q/T_0 = \Delta H/T_0$ puisque la transformation est isobare $\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 (S_{\text{crée}} + \Delta H/T_0) = -T_0 S_{\text{crée}} \Rightarrow S_{\text{crée}} = -\Delta G/T_0$

$$\text{AN : } S_{\text{crée}} = 631 \text{ J.K}^{-1}$$

$$5. \Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T_0 \approx 10 \text{ J.K}^{-1}$$

6- $S_{\text{crée}} > 0 \Rightarrow$ la transformation est irréversible

ΔS très légèrement positive \Rightarrow le désordre augmente légèrement (en effet $\sum v_i^{\text{gaz}} = 0$)

Ex 2 :

$$1. \Delta rG^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = 2\mu_{NO_2}^\circ - \mu_{N_2O_4}^\circ = 4.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. La seule formule pour calculer G : identité d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$

	N_2O_4	\rightarrow	$2 NO_2$	$n_{\text{tot gaz}}$
El	2		0	2
EF	$2-\xi$		2ξ	$2+\xi$

$$G_{\text{syst}} = n_{N_2O_4} \mu_{N_2O_4} + n_{NO_2} \mu_{NO_2} \text{ les gaz étant parfaits } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

$$\text{D'où } G_{\text{syst}} = (2-\xi) \left(\mu_{N_2O_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-\xi)P}{(2+\xi)P^\circ} \right) + 2\xi \left(\mu_{NO_2}^\circ + RT \ln \frac{2\xi P}{(2+\xi)P^\circ} \right)$$

3. Plusieurs dem possibles :

$$\text{Dem 1 : } \Delta rG = \sum_i \nu_i \mu_i = 2\mu_{NO_2} - \mu_{N_2O_4} = -\left(\mu_{N_2O_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-\xi)P}{(2+\xi)P^\circ} \right) + 2 \left(\mu_{NO_2}^\circ + RT \ln \frac{2\xi P}{(2+\xi)P^\circ} \right)$$

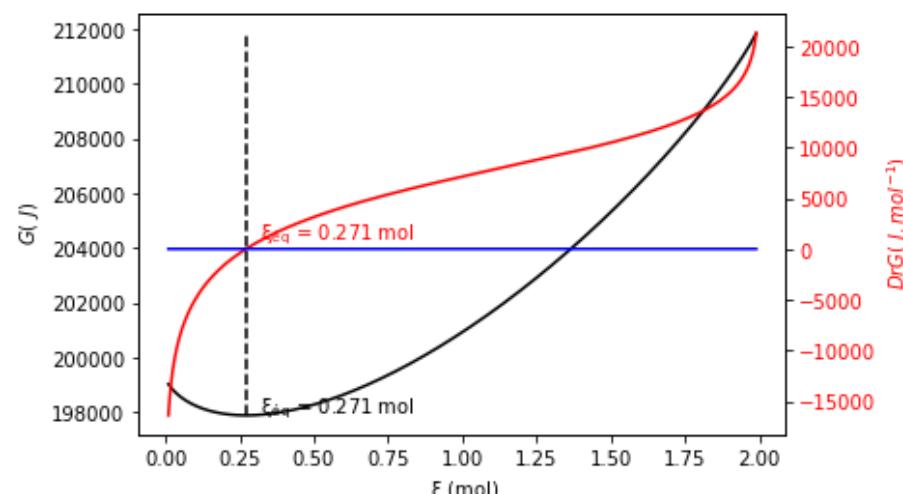
$$\Delta rG = (2\mu_{NO_2}^\circ - \mu_{N_2O_4}^\circ) + \left(RT \ln \frac{(2\xi)^2 P}{(2-\xi)(2+\xi)P^\circ} \right)$$

Dem 2 :

$$\Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln Q = (2\mu_{NO_2}^\circ - \mu_{N_2O_4}^\circ) + \left(RT \ln \frac{(2\xi)^2 P}{(2-\xi)(2+\xi)P^\circ} \right)$$

$$\text{Dem 3 : } \Delta rG = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} \dots \text{ il faut dériver !!!}$$

4.



$$5. K = \exp(-\Delta rG^\circ/RT) = \exp(-4.7 \cdot 10^3 / (8.314 \cdot 298)) = 0.150$$

Par visualisation graphique :

A l'équilibre **G est minimale et ΔrG est nulle**, on peut alors trouver ξ_{eq} .

On trouve $\xi_{\text{eq}} = 0.271 \text{ mol}$

De plus à l'équilibre $K = Q_{\text{eq}} = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2 P}{(2-\xi_{\text{eq}})(2+\xi_{\text{eq}})P^\circ} = 0.150 = K^\circ$ ce qui est cohérent avec la valeur calculée.

$$6. \Delta G = G_F - G_I = G(\xi_{\text{eq}}) - \mu_{N_2O_4}^\circ = (2 - 0.271) \left(\mu_{N_2O_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-0.271)P}{(2+0.271)P^\circ} \right) + 2 * 0.271 \left(\mu_{NO_2}^\circ + RT \ln \frac{2*0.271*P}{(2+0.271)P^\circ} \right) - \mu_{N_2O_4}^\circ - RT \ln 2$$

$$\Delta G = +98.3 \text{ J}$$

Correction TD Chap T-5 :

Ex 3 : De l'enthalpie libre à l'enthalpie et l'entropie:

1. On a dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ - T_1 \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ - T_2 \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = (T_2 \times \Delta_r G^\circ(T_1) - T_1 \times \Delta_r G^\circ(T_2)) / (T_2 - T_1)$$

$$\text{AN: } \underline{\Delta_r H_1^\circ} = (800 \times -300 - 300 \times -230) / (800 - 300) = -342 \text{ Kj/mol}$$

$$\underline{\Delta_r H_2^\circ} = (800 \times -260 - 300 \times -170) / (800 - 300) = -314 \text{ Kj/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = (\Delta_r G^\circ(T_1) - \Delta_r G^\circ(T_2)) / (T_2 - T_1)$$

$$\text{AN: } \underline{\Delta_r S_1^\circ} = (-300 - -230) / (800 - 300) = -140 \text{ j/mol/K}$$

$$\underline{\Delta_r S_2^\circ} = (-260 - -170) / (800 - 300) = -180 \text{ j/mol/K}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta_r G_1^\circ(T)} = \Delta_r H_1^\circ - T_1 \times \Delta_r S_1^\circ = -342 \times 10^3 + 140 \times T$$

$$\underline{\Delta_r G_2^\circ(T)} = \Delta_r H_2^\circ - T_1 \times \Delta_r S_2^\circ = -314 \times 10^3 + 180 \times T$$

2. (3) $\text{CuO} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$

$$\text{On observe que la réaction (3)} = 0.5(1) - 0.5(2) \Rightarrow K_3 = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

$$\text{et } \Delta_r G_3^\circ(T) = 0.5 \Delta_r G_1^\circ(T) - 0.5 \Delta_r G_2^\circ(T)$$

$$\text{AN: } \underline{\Delta_r G_3^\circ(T)} = -14 \times 10^3 - 20 \times T$$

3. (4) $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CuO}(\text{cr})$

$$\text{On observe que la réaction (4)} = 2 \times (2) - (1) \Rightarrow K_4 = K_2^2 / K_1$$

$$\text{et } \Delta_r G_4^\circ(T) = 2 \Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$$

$$\text{AN: } \underline{\Delta_r G_4^\circ(T)} = -286 \times 10^3 + 220 \times T$$

Ex 4 :

Réaction : $\text{H}_{2(\text{g})} + 0.5 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{2\text{O}(\text{l})}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{où } Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ - 298 \times \Delta_r S^\circ = -285.8 - 298 \times -163.3 \times 10^{-3} = -237.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } Q = \frac{p^{v_3/2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}}} = 2.64$$

D'où $\underline{\Delta_r G = -234.7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0}$ or le principe d'évolution stipule que $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$, donc $d\xi > 0$. Dans ces conditions le système évoluera dans le **sens direct** (formation de H_2O).

Ex 5 :

A l'équilibre, on peut écrire $K_i^\circ = Q_i$

$$\text{D'où } K_3^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3} p_{\text{CO}}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{CO}_2}} \text{ ou } K_1^\circ = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \text{ et } K_2^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$\text{D'où } K_3^\circ = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ} = 1.17 \times 10^{11}$$

$$\text{Autre dem: } (3) = 0.5[(1)+(2)] \text{ d'où } K_3^\circ = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$$

Ex 6 :

$$1) \quad 2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad n_{\text{totgaz}}$$

$$\text{EI} \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

$$\text{EF} \quad 2-2\xi \quad \xi \quad \xi \quad 2$$

$$\text{P}_{\text{tot}} = n_{\text{totgaz}} RT/V = 2 \times 8.314 \times 900 / (6 \times 10^{-3}) = 2.5 \times 10^6 \text{ Pa} = \mathbf{25 \text{ bar}}$$

$$\alpha(\text{HI}) = n(\text{HI ayant réagi})/n(\text{HI initial}) = 2\xi/2 = \xi$$

$$\text{Or } p(\text{H}_2) = \xi RT/V \Rightarrow p(\text{H}_2)/P_{\text{tot}} = \xi / 2$$

$$\text{D'où } \alpha(\text{HI}) = 2 p(\text{H}_2)/P_{\text{tot}} = 0.25$$

$$K = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)}{p(\text{HI})^2} = \frac{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)}{n(\text{HI})^2} = \frac{\xi^2}{(2-2\xi)^2} = \frac{\alpha^2}{(2-2\alpha)^2} = \mathbf{0.027 = K}$$

$$2) \quad Q = 1 \times 1/2^2 = 0.25 > K$$

$\Rightarrow A \neq 0 \Rightarrow$ le système n'est pas à l'équilibre

$\Rightarrow A = RT \ln K / Q < 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ **évolution dans le sens indirect**.

$$2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad n_{\text{totgaz}}$$

$$\text{EI(mol)} \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 4$$

$$\text{EF(mol)} \quad 2-2\xi \quad 1+\xi \quad 1+\xi \quad 4$$

$$\text{EF(mol)} \quad \mathbf{3.0} \quad \mathbf{0.50} \quad \mathbf{0.50}$$

$$\text{A l'équilibre } K = Q_{\text{eq}} \Rightarrow K = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)}{p(\text{HI})^2} = \frac{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)}{n(\text{HI})^2} = \frac{(1+\xi)^2}{(2-2\xi)^2} = 0.027$$

$$\Rightarrow \text{On trouve } \xi = -1.99 \text{ mol et } \xi = -0.502 \text{ mol}$$

$$\text{Or } \xi < 0 \text{ car évolution dans le sens indirect et } \xi > -1$$

$$\Rightarrow \xi = -0.502 \text{ mol, d'où l'EF donné dans le tableau ci-dessus.}$$

$$3) \text{ quand } T \searrow K \searrow. \text{ Or d'après la relation de Van't Hoff } \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta r H^\circ(T)}{RT^2} > 0 \Rightarrow \Delta r H^\circ > 0, \text{ la réaction est endothermique.}$$

Autre façon de voir, lorsque $T \searrow K \searrow$ donc $K_F < K_I = Q_F = Q_I \Rightarrow \Delta r G_F > 0 \Rightarrow d\xi_F < 0$ évolution dans le sens indirect. Or d'après la loi de modération, si on diminue la température, la nature tend à s'opposer à cette contrainte et donc à évoluer dans le sens exothermique. Donc dans le sens indirect, sens exothermique \Rightarrow sens direct, endothermique.

Ex 7 :

Calcul de v:

$$6 \text{ Variables intensives} \quad T, P, P(\text{CO}), x(\text{SiO}_2), P(\text{O}_2), P(\text{CO}_2), x(\text{Si})$$

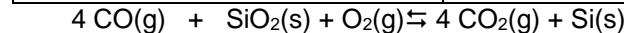
$$1 \text{ Contrainte chimique} \quad K(T) = \frac{P(\text{CO}_2)^4 P^\circ}{P(\text{CO})^4 P(\text{O}_2)}$$

$$1 \text{ contrainte physique} \quad P = P(\text{CO}) + P(\text{O}_2) + P(\text{CO}_2) \\ X(\text{SiO}_2) = 1 \\ X(\text{Si}) = 1$$

$$\text{Contraintes supplémentaires:} \quad P(\text{CO}) = 4 P(\text{O}_2)$$

Correction TD Chap T-5 :

2 des réactifs sont dans la même phase et en proportion stoechiométriques	
PAS de Contraintes supplémentaires : Car les 2 produits ne sont dans la même phase	
V'	7-1-3-1 = 2
Conclusion	Il faut fixer 2 paramètres parmi les 7 pour connaître les 4 autres.



$$\begin{array}{ccccccc} \text{EI} & 4n_0 & n_0 & n_0 \\ \text{EF} & 4(n_0 - \xi) & n_0 - \xi & n_0 - \xi & 4\xi & \xi \end{array}$$

$$K(T) = \frac{P(\text{CO}_2)^4 P^\circ}{P(\text{CO})^4 P(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{CO}_2)^4 n_{\text{tot}}^g P^\circ}{n(\text{CO})^4 n(\text{O}_2) P}$$

$K = K(T_1) \times \exp(-\Delta rH^\circ/R (1/T - 1/T_1))$ d'après la loi de Van't Hoff

Et $\Delta rG = RT \ln Q/K$

\Rightarrow d'après la principe d'évolution $\Delta rG d\xi < 0$, si $K \nearrow \Delta rG < 0 \Rightarrow d\xi > 0$, $\xi \nearrow$: le rendement est meilleur

Si $Q \nearrow, \Delta rG_F > 0 \Rightarrow d\xi < 0, \xi \searrow$: le rendement est moins bon.

- Effet de T (sur K)

$\Delta rH^\circ = -221.1 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$, la réaction est donc exothermique. L'élévation de T entraîne une \nearrow de K, donc un déplacement dans le sens indirect (-1).

\Rightarrow il vaut mieux travailler à basse T

- Effet sur P (sur Q)

Si $P \nearrow, Q \searrow \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

\Rightarrow il vaut mieux travailler à haute P

- Ajout d'un gaz inerte à P constante (sur n_{tot} , donc sur Q)

Si $n_{\text{tot}} \nearrow, Q \nearrow \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

\Rightarrow il vaut mieux travailler sans ajout d'un gaz inerte

- Ajout d'un gaz actif à P constante (sur n_i et n_{tot} , donc sur Q)

- Si on ajoute CO ou O₂ alors le dénominateur et le numérateur augmentent, pas facile de conclure sans une vraie étude mathématique

- Si on ajoute CO₂ : $Q \nearrow \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

\Rightarrow il vaut mieux travailler en enlevant CO₂.

- L'ajout ou le retrait de composés solide ne modifie pas Q \Rightarrow pas d'effet.

Ex 8 :

$$1-a \cdot v = 3$$

6 Variables intensives	T, P, P(PCl ₅), P(PCl ₃), P(Cl ₂)
------------------------	---

1 Contrainte chimique	$K(T) = \frac{P(\text{PCl}_3)P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)P^\circ}$
1 contrainte physique	$P = P(\text{PCl}_5) + P(\text{PCl}_3) + P(\text{Cl}_2)$
V	$2 + 3 - 1 - 1 = 3$
Conclusion	Il faut fixer 3 paramètres parmi les 5 pour trouver les 3 autres.

1-b- $v' = 3 - 1 = 2$, en effet il existe une relation de particularisation puisque $P(\text{Cl}_2) = P(\text{Cl}_3)$.

2- $\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ = 87.9 - 170.2 \cdot 10^{-3} T \text{ (kJ.mol}^{-1})$

à 500K $\Delta rG^\circ = 2.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\text{Et } K = \exp(-\Delta rG^\circ/RT) = 0.51$$

$$3-a \cdot \Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln Q = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right) = RT \ln \left(\frac{P(\text{PCl}_3)P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)P^\circ K} \right)$$

D'où $\Delta rG = +3.66 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$. Le système va évoluer dans le sens indirect.

$$3-b \cdot \text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \quad n_{\text{tot,gaz}}$$

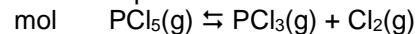
$$\begin{array}{cccc} \text{EI} & 0.15 & 0.4 & 0.1 & 0.65 \\ \text{EF} & 0.15 - \xi & 0.4 + \xi & 0.1 + \xi & 0.65 + \xi \end{array}$$

$$\text{A l'équilibre : } K^\circ = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2} P}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{tot}} P^\circ} = \frac{(0.4 + \xi)(0.1 + \xi)^3}{(0.15 - \xi)(0.65 + \xi)} = 0.51$$

$$\xi = -0.04 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi = -0.46 \text{ mol}$$

(On prend la racine négative puisque l'on a montré que l'évolution se faisait dans le sens indirect !!! et inférieur à 0.1 mol, car pas de rupture d'équilibre)

D'où à l'équilibre :



$$\begin{array}{ccc} \text{EF} & 0.19 & 0.32 & 0.02 \end{array}$$

$$4 \cdot Q = \frac{P \text{PCl}_3 P \text{Cl}_2}{P \text{PCl}_5 P^\circ} = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2} P}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{tot}} P^\circ}$$

$K = K(T_1) \times \exp(-\Delta rH^\circ/R (1/T - 1/T_1))$ d'après la loi de Van't Hoff

Et $\Delta rG = RT \ln Q/K$

\Rightarrow d'après la principe d'évolution $\Delta rG d\xi < 0$, si $K \nearrow, \xi \nearrow$: le rendement est meilleur

Si $Q \nearrow, \xi \searrow$: le rendement est moins bon.

- Effet de T (sur K)

$\Delta rH^\circ = 87.9 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$, la réaction est donc endothermique. L'élévation de T entraîne une \nearrow de K, donc un déplacement dans le sens direct (1).

\Rightarrow il vaut mieux travailler à haute T

- Effet sur P (sur Q)

Si $P \nearrow, Q \nearrow \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

\Rightarrow il vaut mieux travailler à basse P

- Ajout d'un gaz inerte à P constante (sur n_{tot} , donc sur Q)

Si $n_{\text{tot}} \nearrow, Q \searrow \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

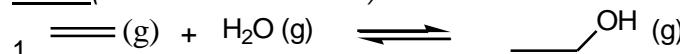
Correction TD Chap T-5 :

⇒ il vaut mieux travailler avec ajout d'un gaz inerte (He...)

- Ajout d'un gaz actif à P constante (sur n_i et n_{tot} , donc sur Q)

- Si on ajoute PCl_3 ou Cl_2 , on ne peut pas conclure sans valeur numérique

Ex 9 : (Concours ENSI DEUG)



$$2.a) \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta rH^\circ(T)}{RT^2}$$

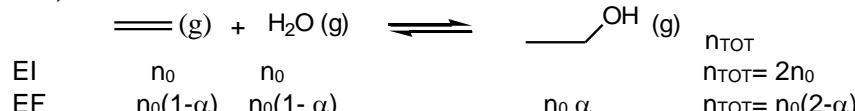
Intégrons entre 400K et T

$$\int_{K(400)}^{K(T)} d \ln K(T) = \int_{400}^T \frac{\Delta rH^\circ(T)}{RT^2} dT \Rightarrow \ln(K(T)) - \ln(K(400)) = -\frac{\Delta rH^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{400} \right)$$

$$\text{AN: } K(T) = K(400) \exp \left(-15.3 + \frac{5138}{T} \right)$$

$$b) K(600) = K(400) \exp \left(-15.3 + \frac{5138}{600} \right) = 1.19 \cdot 10^{-3}$$

3. a)



$$P_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{tot}} P_{tot} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} P_{tot}$$

$$\text{De même } P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{tot}} P_{tot} = \frac{(1-\alpha)}{(2-\alpha)} P_{tot} \Rightarrow K(T) = \frac{\left(\frac{P_{C_2H_5OH}}{P^\circ} \right)}{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ} \right)} = \frac{P^\circ}{P_{tot}} \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$$

$$\text{On développe : } \alpha^2 \left(K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1 \right) - 2\alpha \left(K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1 \right) + K \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0$$

$$\text{On en déduit que } \alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1}} \text{ b) AN : } \alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{8.6 \cdot 10^{-2} \times 100 + 1}} = 0.68$$

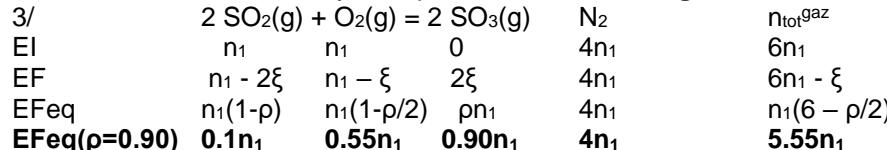
Ex 10 :

$$1/ \text{On applique la loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta rH^\circ}{RT^2} \Rightarrow \Delta rH^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

$$\text{Or avec l'expression de } \ln K, \text{ on trouve } \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{22160}{T^2}$$

$$\Rightarrow \Delta rH^\circ = -22160 \times 8.314 = -184.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2/ Un catalyseur joue sur la cinétique en accélérant la réaction, mais aucunement sur la thermodynamique ⇒ **K reste inchangée**.



car $\rho = \xi / \xi_{max} \Rightarrow \xi = \rho \times \xi_{max}$ or $\xi_{max} = n_1/2$ car SO_2 est limitant ⇒ $\xi = \rho \times n_1/2$

$$\text{Or à l'équilibre } K(T) = \frac{P(SO_3)^2 P^\circ}{P(SO_2)^2 P(O_2)} = \frac{n(SO_3)^2 n_{tot}^{gaz} P^\circ}{n(SO_2)^2 n(O_2) P} \Rightarrow P = \frac{n(SO_3)^2 n_{tot}^{gaz} P^\circ}{n(SO_2)^2 n(O_2) K(T)}$$

Or d'après l'expression de $K(740) = 4429$

$$\Rightarrow \text{AN } P = \frac{0.90^2 \times 5.55 \times n_1^3 \times P^\circ}{0.1^2 \times 0.55 \times n_1^3 \times 4429} = 0.185 \text{ Bar}$$

4/ On ajoute un gaz inerte à T et P constant

⇒ $n_{tot} \text{gaz} \uparrow, Q \uparrow \Rightarrow Q_F > Q_I = K_I = K_F$ car on part d'une situation à l'équilibre et T reste inchangée.

⇒ $\Delta rG_F = RT \ln Q_F / K_F = RT \ln Q_F / Q_I > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect.

⇒ **l'ajout de N_2 diminue le rendement.**

Ex 11 :

1. Le désordre diminue puisque $\sum \nu_i \text{gaz} = -1$, donc $\Delta rS^\circ < 0$

$$\text{AN : } \Delta rS^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ = -171.8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 5 inconnues : T, P, $P(CO_2)$, $a(BaO)$, $a(BaCO_3)$

4 contraintes : $P = P(CO_2)$; $a(BaO) = 1$; $a(BaCO_3) = 1$; $K = Q_{eq} = P^\circ / P(CO_2)_{eq}$

⇒ $\nu = 1$ ⇒ il suffit de fixer T pour connaître toutes les autres variables à l'équilibre.

$$3. \Delta rH^\circ = -269.5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{Or } \Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ \Rightarrow \Delta rG^\circ(298K) = -218.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Et } K = \exp(-\Delta rG^\circ / RT) \Rightarrow K(298K) = 1.85 \cdot 10^{38}$$

$$\text{Or à l'équilibre } K = Q_{eq} = P^\circ / P(CO_2)_{eq}$$

$$\Rightarrow P(CO_2)_{eq} = 5.41 \cdot 10^{-39} \text{ bar !!!}$$

$$4. \text{En réalité } Q = P^\circ / P(CO_2) = 3.0 \cdot 10^3 < K^\circ$$

Donc $\Delta rG = RT \ln Q / K < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

Donc le système n'est pas à l'équilibre et BaO n'est pas stable est sera transformé spontanément en $BaCO_3$. **Donc impossible de conserver BaO à l'air libre.**

5.a. On suppose que l'on est à l'équilibre au départ et que l'on augmente le volume. Alors $\Delta rG = 0 = RT \ln Q_F / K_F$ (ou encore $K_I = K_F$)

comme T est constante K reste constante : $K_I = K_F$

Par contre Q change : $Q = 1 / P(CO_2) = V / (n(CO_2)RT)$ ⇒ si $V \uparrow, Q \uparrow \Rightarrow Q_F > Q_I$.

$$\text{Or } \Delta rG = RT \ln Q_F / K_F = RT \ln Q_F / Q_I < 0$$

⇒ évolution de l'équilibre dans le sens indirect.

Donc plus V augmente, plus on transforme $BaCO_3$ en BaO et CO_2 .

••• à partir d'un certain volume on aura transformer tout le $BaCO_3$ en BaO et CO_2 , il y aura alors rupture d'équilibre !

Correction TD Chap T-5 :

b.

	BaO(s)	CO ₂ (g)	BaCO ₃ (s)	n _{tot} gaz
EI	0	0	1	0
EF _{eq}	ξ	ξ	$1-\xi$	ξ
EF _{rupture}	1	1	0	1

- Tant que $V < V_{lim}$: équilibre

$$\text{A l'équilibre } K = Q_{eq} = (P^\circ V) / (RT\xi) = P^\circ / P(CO_2)$$

$$\Rightarrow P(CO_2)_{eq} = P^\circ / K = 5.41 \cdot 10^{-39} \text{ bar} \Rightarrow P(CO_2) = f(V) \text{ constant}$$

$$\Leftrightarrow n(CO_2)_{eq} = \xi = P^\circ V / (RTK) = 2.19 \cdot 10^{-37} \times V \Rightarrow n(CO_2) = g(V) \text{ linéaire}$$

- Pour $V > V_{lim}$: rupture d'équilibre

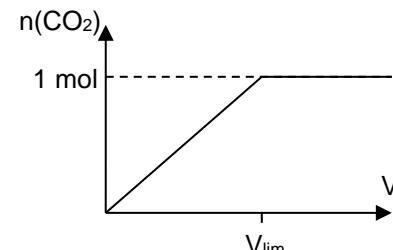
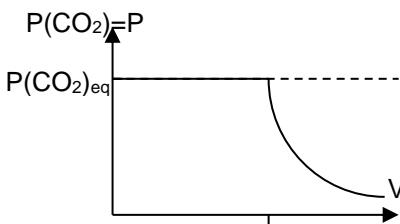
Une fois qu'il y a rupture d'équilibre $n(CO_2) = 1 \text{ mol}$

$$\Rightarrow n(CO_2) = g(V) \text{ constant}$$

$$\Rightarrow P(CO_2) = 1 \times RT/V = 2.48 \cdot 10^3 / V \text{ Pa} = 2.48 \cdot 10^{-2} / V \text{ Bar} \Rightarrow P(CO_2) = f(V) \text{ hyperbole}$$

Déterminons V_{lim} : 0 la limite de la rupture $\xi_{lim} = 1 - \varepsilon$

$$\text{D'où } K = P^\circ V_{lim} / (RT \times (1 - \varepsilon)) \approx P^\circ V_{lim} / RT \Rightarrow V_{lim} = RTK / P^\circ = 4.58 \cdot 10^{36} \text{ m}^3$$



Ex 12 : V_{lim}

$$1 - \varepsilon = 2 + 5 - 2 - 4 = 1$$

Le système est monovariant, si T est imposée les p_i et P sont connus à l'équilibre.

2- Si les 2 équilibres sont atteints alors $K_i = Q_i$

$$\text{et } K_1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^\circ} \text{ et } K_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

$$\text{D'où } P_{CO} = \frac{K_1}{K_2} P^\circ = 3.2 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P_{CO_2} = \frac{K_2}{K_1} P^\circ = 2.56 \text{ bar}$$

3- Les 2 équilibres sont simultanés, il faut alors un tableau d'avancement global :

	C	CO ₂	CO	Fe	FeO
EI	1	1.2	0	1	0
Av1	$-\alpha$	$-\alpha$	$+2\alpha$	0	0
Av2	0	$-\beta$	$+\beta$	$-\beta$	$+\beta$
EF	$1-\alpha$	$1.2-\alpha-\beta$	$2\alpha+\beta$	$1-\beta$	β

Si les 2 équilibres sont atteints alors :

$$P_{CO} = 3.2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = (2\alpha + \beta)RT/V \Rightarrow 2\alpha + \beta = 7.55 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$P_{CO_2} = 2.56 \cdot 10^5 \text{ Pa} = (1.2 - \alpha - \beta)RT/V \Rightarrow 1.2 - \alpha - \beta = 6.04 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{D'où } \alpha = 1.58 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \beta = 4.38 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

On remarque qu'il n'y a aucune rupture d'équilibre puisqu'il reste de tous les réactifs à l'état final.

Ex 13

1. Équation de la réaction modélisant la transformation :



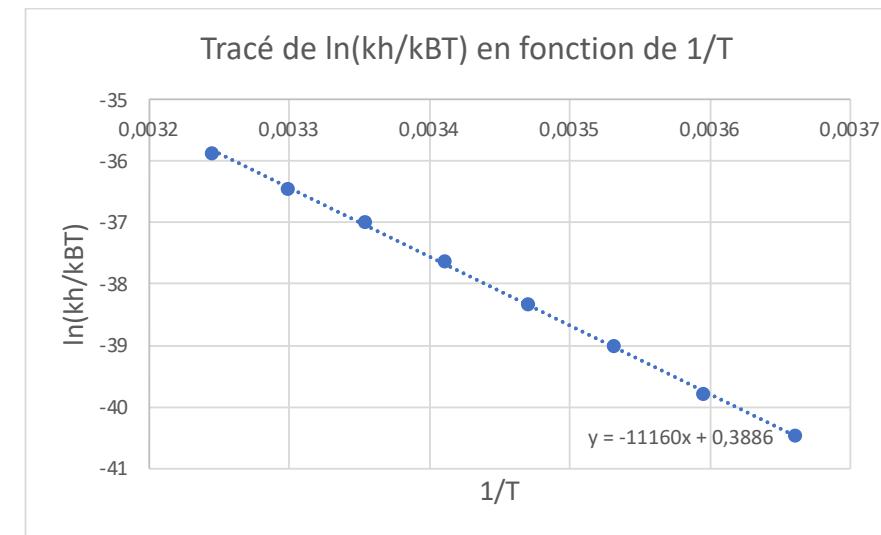
En négligeant la conductivité initiale du solvant, la conductivité (σ , due à la formation de H^+ et Cl^-) est proportionnelle à l'avancement de la réaction. La connaissance de la conductivité au bout d'un temps assez long (σ_∞), quand le chlorure de *tert*-butyle (initialement à concentration C_0) a totalement réagi permet de déterminer le coefficient de proportionnalité et donc d'en déduire l'avancement volumique (x) à chaque instant : $x = C_0 \sigma / \sigma_\infty$.

$$\text{En effet } \sigma_0 \approx 0 ; \sigma_t = x \times (\lambda(H^+) + \lambda(Cl^-)) \text{ et } \sigma_\infty = C_0 \times (\lambda(H^+) + \lambda(Cl^-))$$

2. L'expression de k dans le modèle d'Eyring conduit à :

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}$$

La régression linéaire de $\ln(k \cdot h / k_B \cdot T)$ en fonction de $1/T$ doit donc conduire à une droite de coefficient directeur $-\Delta^\ddagger H^\circ / R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta^\ddagger S^\circ / R$. Avec les données fournies on obtient le diagramme suivant :



Correction TD Chap T-5 :

Visuellement, les points s'alignent bien sur la droite de régression on n'a donc pas de raison de rejeter le modèle qui conduit à $\Delta^{\ddagger}H^\circ = 92,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta^{\ddagger}S^\circ = 3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Si le mécanisme de la réaction est une S_N1 , la loi de vitesse est de la forme $v = k \cdot [{}^t\text{BuCl}]$. Si c'est une S_N2 , elle est de la forme $v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [{}^t\text{BuCl}] = k_{app} \cdot [{}^t\text{BuCl}]$ puisqu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau. Les deux mécanismes conduisent donc à la même forme de la loi de vitesse et il est impossible de les distinguer par simple suivi temporel de la transformation. En revanche, les grandeurs d'activation donnent des indications : l'enthalpie d'activation est élevée, traduisant la rupture d'une liaison covalente « sans compensation » et l'entropie d'activation est très faible en valeur absolue, traduisant un complexe activé probablement peu contraint par rapport aux réactifs, c'est-à-dire sans condition géométrique rigoureuse. **Ces deux indices orientent vers un mécanisme ressemblant davantage à une S_N1 qu'à une S_N2** (la S_N2 passe par un complexe activé penta-coordiné très contraint, donc une $\Delta^{\ddagger}S$ élevée).